

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-234511

(43)Date of publication of application : 05.09.1995

(51)Int.Cl.

G03F 7/039

G03F 7/004

G03F 7/029

G03F 7/32

H01L 21/027

(21)Application number : 06-276597

(71)Applicant : FUJITSU LTD

(22)Date of filing : 10.11.1994

(72)Inventor : TAKECHI SATOSHI  
TAKAHASHI MAKOTO  
KAIMOTO HIROKO

(30)Priority

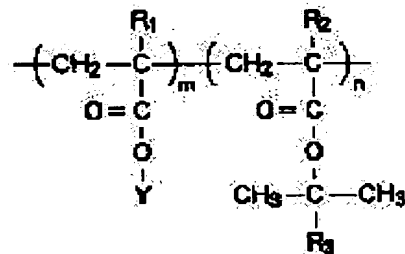
Priority number : 05337434    Priority date : 28.12.1993    Priority country : JP

## (54) RADIATION SENSITIVE MATERIAL AND PATTERN FORMING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a radiation sensitive material which can be used in lithography taking an exima laser as an exposure source, and which has high sensitivity and excellent adhesive property as well as excellent transparency and etching resistance by forming the material by a specified copolymer and a material caused to generate an acid by radiation exposure.

CONSTITUTION: A radiation sensitive material is formed by a copolymer expressed by the formula and a material caused to generate an acid by radiation exposure. In the formula, R1 and R2 respectively indicate CH3 or H, and at least one of R1 and R2 is H. R3 indicates an alkyl group, and Y indicates the alicyclic series. The unit structure having the alicyclic series in the copolymer is preferably 40-70mol%. If the composition is under 40mol%, satisfactory dry etching resistance can not be obtained, and if it exceeds 70mol%, t-butyl unit which is photosensitive is few so that patterning is difficult.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.02.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3568599

[Date of registration] 25.06.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] General formula [\*\* 1]

Radiation sensitive material characterized by coming out and consisting of a copolymer shown and matter which produces an acid by radiation irradiation.

[Claim 2] Radiation sensitive material with which unit structure of having an alicycle group in said copolymer is characterized by 40-70-mol being % in a radiation sensitive material according to claim 1.

[Claim 3] General formula [\*\* 2]

Radiation sensitive material characterized by consisting of a copolymer including the unit structure which comes out and produces an alkali fusibility radical with the methacrylic acid or acrylic acid shown, and an acid, and matter which produces an acid by radiation irradiation.

[Claim 4] General formula [\*\* 3]

Radiation sensitive material characterized by coming out and consisting of a ternary polymerization object shown and matter which produces an acid by radiation irradiation.

[Claim 5] Radiation sensitive material with which unit structure of having said carboxylic acid in said copolymer is characterized by being less than [ more than 5mol%35mol% ] in a radiation sensitive material according to claim 3 or 4.

[Claim 6] General formula [\*\* 4]

Radiation sensitive material characterized by consisting of a polymer which consists of unit structure which comes out and produces an alkali fusibility radical with the methacrylic-acid hydroxyethyl and the acid which are shown, and matter which produces an acid by radiation irradiation.

[Claim 7] General formula [\*\* 5]

Radiation sensitive material characterized by coming out and consisting of a ternary polymerization object shown and matter which produces an acid by radiation irradiation.

[Claim 8] Radiation sensitive material with which said methacrylic-acid hydroxyethyl in said copolymer is characterized by being more than 5mol% in a radiation sensitive material according to claim 6 or 7.

[Claim 9] General formula [\*\* 6]

Radiation sensitive material characterized by consisting of a copolymer which comes out and includes the unit structure shown and the unit structure which produces an alkali fusibility radical with an acid, and matter which produces an acid by radiation irradiation.

[Claim 10] General formula [\*\* 7]

Radiation sensitive material characterized by coming out and consisting of a copolymer shown and matter which produces an acid by radiation irradiation.

[Claim 11] General formula [\*\* 8]

Radiation sensitive material characterized by consisting of a polymer which comes out and includes the unit structure shown and the unit structure which produces an alkali fusibility radical with an acid, and matter which produces an acid by radiation irradiation.

[Claim 12] General formula [\*\* 9]

Radiation sensitive material characterized by coming out and consisting of a copolymer shown and matter which produces an acid by radiation irradiation.

[Claim 13] General formula [\*\* 10]

Radiation sensitive material characterized by consisting of a polymer including the unit structure which comes out and produces an alkali fusibility radical with the unit structure and the acid which are shown, and matter which produces an acid by radiation irradiation.

[Claim 14] Radiation sensitive material with which said copolymer is characterized by having t-butyl in a radiation sensitive material according to claim 13.

[Claim 15] Radiation sensitive material with which said copolymer is characterized by having an alicycle group in

a radiation sensitive material according to claim 13.

[Claim 16] It sets to a radiation sensitive material according to claim 13, and is said general formula [\*\* 11].

Radiation sensitive material with which it comes out and structure shown is characterized by being acrylonitrile or a methacrylonitrile.

[Claim 17] Radiation sensitive material with which said acrylonitrile in said copolymer or said methacrylonitrile is characterized by 10–70–mol being % in a radiation sensitive material according to claim 16.

[Claim 18] General formula [\*\* 12]

Radiation sensitive material characterized by coming out and having the ternary polymerization object shown and the matter which produces an acid by radiation irradiation.

[Claim 19] Radiation sensitive material characterized by having a resist containing a hydrophilic radical, and a hydrophobic compound.

[Claim 20] The resist which contains said hydrophilic radical in a radiation sensitive material according to claim 19 is a general formula [\*\* 13].

Radiation sensitive material which comes out and is characterized by being the copolymer shown.

[Claim 21] The vinyl phenol in the resist which contains said hydrophilic radical in a radiation sensitive material according to claim 20 is a radiation sensitive material characterized by 50–70–mol being %.

[Claim 22] The resist which contains said hydrophilic radical in a radiation sensitive material according to claim 19 is a general formula [\*\* 14].

Radiation sensitive material which comes out and is characterized by being the copolymer shown.

[Claim 23] The vinyl phenol in the resist which contains said hydrophilic radical in a radiation sensitive material according to claim 22 is a radiation sensitive material characterized by 60–80–mol being %.

[Claim 24] Setting to a radiation sensitive material according to claim 19 to 23, said hydrophobic compound is a general formula [\*\* 15].

Radiation sensitive material which comes out and is characterized by being the matter shown.

[Claim 25] Setting to a radiation sensitive material according to claim 19 to 23, said hydrophobic compound is a general formula [\*\* 16].

Radiation sensitive material which comes out and is characterized by being the matter shown.

[Claim 26] General formula [\*\* 17]

Radiation sensitive material characterized by consisting of a copolymer which comes out and contains the itaconic acid anhydride shown and a polymer including the unit structure which produces an alkali fusibility radical with an acid in unit structure, and matter which produces an acid by radiation irradiation.

[Claim 27] Setting to a radiation sensitive material according to claim 26, said copolymer is a general formula [\*\* 18].

Radiation sensitive material which comes out and is characterized by what is shown.

[Claim 28] Setting to a radiation sensitive material according to claim 26, said copolymer is a general formula [\*\* 19].

Radiation sensitive material which comes out and is characterized by what is shown.

[Claim 29] Setting to a radiation sensitive material according to claim 26, said copolymer is a general formula [\*\* 20].

Radiation sensitive material which comes out and is characterized by what is shown.

[Claim 30] Setting to a radiation sensitive material according to claim 26, said copolymer is a general formula [\*\* 21].

Radiation sensitive material which comes out and is characterized by what is shown.

[Claim 31] It is the radiation sensitive material characterized by including the unit structure where said copolymer consists of said itaconic acid anhydride in a radiation sensitive material according to claim 26 to 30, at 5–50–mol % of a rate.

[Claim 32] The pattern formation approach characterized by forming a resist using a radiation sensitive material according to claim 1 to 31, developing said resist on said processed substrate, and forming a predetermined resist pattern after exposing a radiation alternatively to said resist on said processed substrate after applying said resist on a processed substrate and prebaking said processed substrate, and performing postbake of said processed substrate.

[Claim 33] The pattern formation approach characterized by a resist being formed using radiation sensitive material, and said resist being applied on a processed substrate, prebaking said processed substrate, exposing a radiation alternatively to said resist on said processed substrate, performing postbake of said processed substrate, developing said resist on said processed substrate, and using an organic alkali water solution and the mixed liquor of isopropyl alcohol for a developer in the pattern formation approach which forms a predetermined resist pattern.

[Claim 34] the pattern formation approach according to claim 33 -- setting -- said developer -- said isopropyl alcohol -- 5vol(s)% – 95vol% -- the pattern formation approach characterized by containing.

[Claim 35] The methacrylic ester unit which has an alicycle group in the acrylic ester unit or the ester section

which has an alicycle group in the ester section, A resist is formed in the acrylic ester unit or the ester section which has owner polarity structure in the ester section using the polymer containing a methacrylic ester unit with owner polarity structure. After applying said resist on a processed substrate, prebaking of said processed substrate is performed. After applying the protective coat which consists of a transparent hydrocarbon system polymer to far-ultraviolet light on said resist, After heat-treating and exposing a radiation alternatively to said resist on said processed substrate, In the pattern formation approach which develops said resist on said processed substrate, and forms a predetermined resist pattern after performing postbake of said processed substrate and exfoliating said protective coat The spreading solvent of said hydrocarbon system polymer in said protective coat is a non-aromatic series system hydrocarbon or a general formula [\*\* 22].

The pattern formation approach which comes out and is characterized by being the aromatic series system hydrocarbon shown.

[Claim 36] A resist is formed using a radiation sensitive material according to claim 26 to 31. After applying said resist on a processed substrate, prebaking of said processed substrate is performed. After applying the protective coat which consists of a transparent hydrocarbon system polymer to far-ultraviolet light on said resist, After heat-treating and exposing a radiation alternatively to said resist on said processed substrate, The pattern formation approach characterized by developing said resist on said processed substrate, and forming a predetermined resist pattern after performing postbake of said processed substrate and exfoliating said protective coat.

[Claim 37] The pattern formation approach that the spreading solvent of said hydrocarbon system polymer in said protective coat is characterized by being a limonene, 1, 5-cyclo-octadiene, 1-decene, t-butyl cyclohexane, p-cymene, or dodecylbenzene in the pattern formation approach according to claim 35 or 36.

[Claim 38] It is the pattern formation approach characterized by said hydrocarbon system polymer being an olefin system polymer or a diene system polymer in the pattern formation approach according to claim 35 to 37.

[Claim 39] The matter which has said owner polarity structure in the pattern formation approach according to claim 36 is the pattern formation approach that some atoms of a ketone, alcohol, the ether, ester, a carboxylic acid, acid-anhydride structures, or such structures are characterized by having the structure permuted with sulfur, nitrogen, or a halogen.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
  - 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
  - 3.In the drawings, any words are not translated.
- 

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the pattern formation approach which used radiation sensitive material and its radiation sensitive material. In recent years, integration progresses, as for the semiconductor integrated circuit, LSI and VLSI are put in practical use, and with this, the minimum pattern reaches a submicron field and is in the inclination further made detailed. Use of the lithography (photolithography) technique of obtaining a desired pattern is indispensable by covering with a resist a processed substrate [ in which the thin film was formed ] top in formation of a detailed pattern, developing negatives, after performing selection exposure, making a resist pattern, performing dry etching by making this into a mask, and removing a resist after that. And as the exposure light source used for this, although ultraviolet rays were used, far ultraviolet rays with short wavelength, an electron ray, an X-ray, etc. have come to be used as the light source with detailed-izing of a pattern at the beginning.

[0002] Therefore, corresponding to the lithography technique especially using excimer laser (KrF laser with a wavelength of 248nm, ArF laser with a wavelength of 193nm), the resist ingredient which has high definition, high sensitivity, and the outstanding dry etching-proof nature is demanded.

[0003]

[Description of the Prior Art] Although many things to which the conventional resist uses phenol resin or novolak resin as the base have been developed, these ingredients contain the aromatic series ring and dry etching-proof nature is excellent, transparency is low to the wavelength of KrF laser. To especially the wavelength of ArF laser, it is completely opaque. For this reason, the pattern precision which can respond to detailed-ization was not able to be acquired.

[0004] On the other hand, although the t-butyl methacrylate polymer is proposed as a transparent resist to excimer light, this resist lacks in dry etching-proof nature. Therefore, this invention persons presented the chemistry magnification mold resist using the alicycle group as what has the dry etching-proof nature of aromatic series \*\*\*\*, and has transparency to the wavelength of KrF laser and ArF laser. in addition -- as an alicycle group -- norbornene, a par hydronalium anthracene, a cyclohexane, and tricyclo [— 5. — 2.1.02, 6] Deccan, adamantane, etc. are desirable (refer to JP,4-39665,A).

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in the chemistry magnification mold resist using the above-mentioned alicycle copolymer, along with the increment in the presentation ratio, the alicycle group who gives dry etching-proof nature increases [ stiffness's ], while raising the hydrophobicity of a polymer. for this reason , there be a problem that the solubility over the alkali water solution the amount of carboxylic acids which diffusion of the proton acid which be a catalyst because of that hardness in addition to high hydrophobicity be bar , and an amplification factor fall , and be generate in the field beyond 50mol% decrease , and whose presentation ratio from which the dry etching resistance of the resist average which used phenol resin or novolak resin as the base be acquire , for example , the unit structure of have an alicycle group , be a developer fell .

[0006] Moreover, these resists are lacking in adhesion, and since the resist film becomes hard by an alicycle group's installation, distortion concerning the resist film becomes large and they become easy to separate. For this reason, there was a problem that the pattern property which carried out stability could not be acquired. Moreover, the phenomenon in which the acid generated by exposure cannot form a desired pattern in from exposure before after [ exposure ] BEKU (PEB) with the pollutants in atmospheric air (amine component etc.) as a problem peculiar to a chemistry magnification mold resist since deactivation is carried out, neutralization and arises. It is known that the pattern formation approach which applies a protective coat on the resist film is effective as the improvement approach. This approach was very effective to the resist which occupies most conventional resists and which makes a phenol a base polymer. However, when a protective coat was applied to

the resist which uses a hydrophobic polymer including a polar low polymer, especially a polar alicycle group as the base by the non-phenol system and the solvent of the aromatic hydrocarbon system conventionally used as a spreading solvent of a protective coat was used since both polarity was similar, the resist film itself dissolved and there was a problem that spreading of a protective coat was difficult.

[0007] For this reason, there was a problem of could not resolve a pattern or separating greatly from desired pattern size in response to the effect of a pollutant. The purpose of this invention is to offer the radiation sensitive material which is high sensitivity and was excellent in adhesion, and the pattern formation approach using the radiation sensitive material not only the outstanding transparency and etching resistance that use excimer laser in the lithography made into the source of exposure but.

[0008] Moreover, other purposes of this invention are to offer the pattern formation approach that the pattern property which could form the protective coat also in the polar low polymer, and carried out stability by the non-phenol system can be acquired.

[0009]

[Means for Solving the Problem] The above-mentioned technical problem is a general formula [0010].

[Formula 23]

It is attained by the radiation sensitive material characterized by coming out and consisting of a copolymer shown and matter which produces an acid by radiation irradiation. Moreover, in the above-mentioned radiation sensitive material, it is desirable that the unit structure of having an alicycle group in said copolymer is 40-70-mol%.

[0011] Moreover, the above-mentioned technical problem is a general formula [0012].

[Formula 24]

It is attained by the radiation sensitive material characterized by consisting of a copolymer including the unit structure which comes out and produces an alkali fusibility radical with the methacrylic acid or acrylic acid shown, and an acid, and matter which produces an acid by radiation irradiation. Moreover, the above-mentioned technical problem is a general formula [0013].

[Formula 25]

It is attained by the radiation sensitive material characterized by coming out and consisting of a ternary polymerization object shown and matter which produces an acid by radiation irradiation. Here, it can be used, if it secedes from t-butyl, TERORA hydropyranyl radical, alpha, and alpha-dimethylbenzyl radical, a 3-oxocyclohexyl radical, etc. with proton acid as an ester group considering that an alkali fusibility radical is produced with an acid. However, what does not contain the benzene ring from a transparent point to excimer light is suitable. Therefore, t-butyl, a TERORA hydropyranyl radical, and a 3-oxocyclohexyl radical are more desirable.

[0014] Moreover, in the above-mentioned radiation sensitive material, it is desirable for the unit structure of having said carboxylic acid in said copolymer to be less than [ more than 5mol%35mol% ]. Moreover, the above-mentioned technical problem is a general formula [0015].

[Formula 26]

It is attained by the radiation sensitive material characterized by consisting of a polymer which consists of unit structure which comes out and produces an alkali fusibility radical with the methacrylic-acid hydroxyethyl and the acid which are shown, and matter which produces an acid by radiation irradiation. Moreover, the above-mentioned technical problem is a general formula [0016].

[Formula 27]

It is attained by the radiation sensitive material characterized by coming out and consisting of a Sankyo polymer shown and matter which produces an acid by radiation irradiation. Here, it can be used, if it secedes from t-butyl, TERORA hydropyranyl radical, alpha, and alpha-dimethylbenzyl radical, a 3-oxocyclohexyl radical, etc. with proton acid as an ester group considering that an alkali fusibility radical is produced with an acid. However, what does not contain the benzene ring from a transparent point to excimer light is suitable. Therefore, t-butyl, a TERORA hydropyranyl radical, and a 3-oxocyclohexyl radical are more desirable.

[0017] Moreover, in the above-mentioned radiation sensitive material, it is desirable for said methacrylic-acid hydroxyethyl in said copolymer to be more than 5mol%. Moreover, the above-mentioned technical problem is a general formula [0018].

[Formula 28]

It is attained by the radiation sensitive material characterized by consisting of a copolymer which comes out and includes the unit structure shown and the unit structure which produces an alkali fusibility radical with an acid, and matter which produces an acid by radiation irradiation. Moreover, the above-mentioned technical problem is a general formula [0019].

[Formula 29]

It is attained by the radiation sensitive material characterized by coming out and consisting of a copolymer shown and matter which produces an acid by radiation irradiation. Moreover, the above-mentioned technical problem is a general formula [0020].

[Formula 30]

It is attained by the radiation sensitive material characterized by consisting of a polymer which comes out and includes the unit structure shown and the unit structure which produces an alkali fusibility radical with an acid, and matter which produces an acid by radiation irradiation. Moreover, the above-mentioned technical problem is a general formula [0021].

[Formula 31]

It is attained by the radiation sensitive material characterized by coming out and consisting of a copolymer shown and matter which produces an acid by radiation irradiation. Moreover, the above-mentioned technical problem is a general formula [0022].

[Formula 32]

It is attained by the radiation sensitive material characterized by consisting of a polymer including the unit structure which comes out and produces an alkali fusibility radical with the unit structure and the acid which are shown, and matter which produces an acid by radiation irradiation. Moreover, in the above-mentioned radiation sensitive material, it is desirable for said copolymer to have t-butyl.

[0023] Moreover, in the above-mentioned radiation sensitive material, it is desirable for said copolymer to have an alicycle group. Moreover, it sets to the above-mentioned radiation sensitive material, and is said general formula [0024].

[Formula 33]

It comes out and it is desirable for the structure shown to be acrylonitrile or a methacrylonitrile. Moreover, in the above-mentioned radiation sensitive material, it is desirable for said acrylonitrile in said copolymer or said methacrylonitrile to be 10-70-mol%.

[0025] Moreover, a general formula [0026]

[Formula 34]

It is attained by the radiation sensitive material characterized by coming out and having the ternary polymerization object shown and the matter which produces an acid by radiation irradiation. Moreover, it is attained by the radiation sensitive material characterized by having a resist containing a hydrophilic radical, and a hydrophobic compound.

[0027] Moreover, the resist which contains said hydrophilic radical in the above-mentioned radiation sensitive material is a general formula [0028].

[Formula 35]

It comes out and it is desirable that it is the copolymer shown. Moreover, as for the vinyl phenol in the resist containing said hydrophilic radical, in the above-mentioned radiation sensitive material, it is desirable that it is [ 50-70 mol ] %. Moreover, the resist which contains said hydrophilic radical in the above-mentioned radiation sensitive material is a general formula [0029].

[Formula 36]

It comes out and it is desirable that it is the copolymer shown. Moreover, as for the vinyl phenol in the resist containing said hydrophilic radical, in the above-mentioned radiation sensitive material, it is desirable that it is [ 60-80 mol ] %. Moreover, it sets to the above-mentioned radiation sensitive material, and said hydrophobic compound is a general formula [0030].

[Formula 37]

It comes out and it is desirable that it is the matter shown. Moreover, it sets to the above-mentioned radiation sensitive material, and said hydrophobic compound is a general formula [0031].

[Formula 38]

It comes out and it is desirable that it is the matter shown. Moreover, a general formula [0032]

[Formula 39]

It is attained by the radiation sensitive material characterized by consisting of a copolymer which comes out and contains the itaconic acid anhydride shown and a polymer including the unit structure which produces an alkali fusibility radical with an acid in unit structure, and matter which produces an acid by radiation irradiation. Moreover, it sets to the above-mentioned radiation sensitive material, and said copolymer is a general formula [0033].

[Formula 40]

It comes out and being shown is desirable. Moreover, it sets to the above-mentioned radiation sensitive material, and said copolymer is a general formula [0034].

[Formula 41]

It comes out and being shown is desirable. Moreover, it sets to the above-mentioned radiation sensitive material, and said copolymer is a general formula [0035].

[Formula 42]

It comes out and being shown is desirable. Moreover, it sets to the above-mentioned radiation sensitive material, and said copolymer is a general formula [0036].



[Formula 43]

It comes out and being shown is desirable. Moreover, as for said copolymer, in the above-mentioned radiation sensitive material, it is desirable to include the unit structure which consists of said itaconic acid anhydride at 5-50-mol % of a rate. Moreover, after it exposes a radiation alternatively to said resist on said processed substrate after the above-mentioned technical problem forms a resist using the above-mentioned radiation sensitive material, applies said resist on a processed substrate and prebakes said processed substrate, and it performs postbake of said processed substrate, it develops said resist on said processed substrate, and is attained by the pattern-formation approach characterized by to form a predetermined resist pattern.

[0037] Moreover, the above-mentioned technical problem forms a resist using radiation sensitive material, and applies said resist on a processed substrate. Prebake said processed substrate, expose a radiation alternatively to said resist on said processed substrate, perform postbake of said processed substrate, and said resist on said processed substrate is developed. In the pattern formation approach which forms a predetermined resist pattern, it is attained by the pattern formation approach characterized by using an organic alkali water solution and the mixed liquor of isopropyl alcohol for a developer.

[0038] It is desirable that it is what consists of a polymer including the unit structure which produces an alkali fusibility radical as a radiation sensitive material at this time with unit structure and an acid including alicycle groups, such as an adamantyl radical and a NOBORUNIRU radical, and matter which produces an acid by radiation irradiation. moreover, the above-mentioned pattern formation approach -- setting -- said developer -- said isopropyl alcohol -- 5vol(s)% - 95vol% -- containing is desirable.

[0039] Moreover, the methacrylic ester unit which has an alicycle group in the acrylic ester unit or the ester section which has an alicycle group in the ester section, A resist is formed in the acrylic ester unit or the ester section which has owner polarity structure in the ester section using the polymer containing a methacrylic ester unit with owner polarity structure. After applying said resist on a processed substrate, prebaking of said processed substrate is performed. After applying the protective coat which consists of a transparent hydrocarbon system polymer to far-ultraviolet light on said resist, After heat-treating and exposing a radiation alternatively to said resist on said processed substrate, In the pattern formation approach which develops said resist on said processed substrate, and forms a predetermined resist pattern after performing postbake of said processed substrate and exfoliating said protective coat The spreading solvent of said hydrocarbon system polymer in said protective coat is a non-aromatic series system hydrocarbon or a general formula [0040].

[Formula 44]

It is attained by the pattern formation approach which comes out and is characterized by being the aromatic series system hydrocarbon shown. Moreover, after forming a resist using the above-mentioned radiation sensitive material and applying said resist on a processed substrate, After applying the protective coat which prebakes said processed substrate and consists of a transparent hydrocarbon system polymer to far-ultraviolet light on said resist, After heat-treating and exposing a radiation alternatively to said resist on said processed substrate, After performing postbake of said processed substrate and exfoliating said protective coat, it is attained by the pattern formation approach characterized by developing said resist on said processed substrate, and forming a predetermined resist pattern.

[0041] Moreover, in the above-mentioned pattern formation approach, it is desirable for the spreading solvent of said hydrocarbon system polymer in said protective coat to be a limonene, 1, 5-cyclo-octadiene, 1-decene, t-butyl cyclohexane, p-cymene, or dodecylbenzene. Moreover, as for said hydrocarbon system polymer, in the above-mentioned pattern formation approach, it is desirable that they are an olefin system polymer or a diene system polymer.

[0042] Moreover, as for the matter with said owner polarity structure, in the above-mentioned pattern formation approach, it is desirable for some atoms of a ketone, alcohol, the ether, ester, a carboxylic acid, acid-anhydride structures, or such structures to have the structure permuted with sulfur, nitrogen, or a halogen. In addition, as the matter which produces an acid by the radiation irradiation used in the above radiation sensitive material, i.e., an acid generator, it is a general formula [0043].

[Formula 45]

The OKISA azole derivative come out of and shown, a general formula [0044]

[Formula 46]

s-triazine derivative come out of and shown, a general formula [0045]

[Formula 47]

The iodonium salt come out of and shown, a general formula [0046]

[Formula 48]

The sulfonium salt come out of and shown, a general formula [0047]

[Formula 49]

The disulfon derivative come out of and shown, a general formula [0048]

[Formula 50]

The imide sulfonate derivative come out of and shown, or a general formula [0049]

[Formula 51]

It is possible to come out and to use the diazonium salt shown. However, it is not limited to these.

[0050]

[Function] General formula [0051]

[Formula 52]

R1 whose radiation sensitive material which comes out and consists of a copolymer shown and matter which produces an acid by radiation irradiation is an alpha position, and R2 either -- \*\* -- since hydrophobic high and not a strong methyl group but magnitude are a hydrophobic small and weaker proton, while the hydrophobicity of a copolymer becomes small, the hardness decreases. For this reason, the increase of familiarity with a developer and diffusion of the proton acid which is a catalyst while becoming easy to permeate also become easy, and many carboxylic acids generate. The patterning property which development became easy, and whose sensibility improved and was stabilized for such a reason can be acquired.

[0052] the unit structure of having an alicycle group in this copolymer here is 40-70-mol% -- being desirable -- it is because there are few t-butyl units which are sensitization radicals, so it will become difficult [ patterning ] if dry etching resistance with this presentation sufficient less than [ 40mol% ] is not acquired and 70-mol% is exceeded. Moreover, a general formula [0053]

[Formula 53]

The radiation sensitive material which comes out and consists of a copolymer shown and matter which produces an acid by radiation irradiation can acquire the patterning property which high sensitivity-ization of was attained and was stabilized by introducing the effective carboxylic acid as a hydrophilic radical into the polymer. That is, since a carboxylic acid is alkali fusibility when the carboxylic acid is contained in the copolymer from the beginning, a copolymer serves as alkali fusibility only by a sensitization radical replacing a little carboxylic acid. For this reason, high sensitivity can be attained and the stable patterning property can be acquired.

[0054] Especially, it is a general formula [0055].

[Formula 54]

In the radiation sensitive material which consists of a copolymer including the unit structure which comes out and produces an alkali fusibility radical with the methacrylic acid or acrylic acid shown, and an acid, and matter which produces an acid by radiation irradiation, since the hydrophobic, strong alicycle group is included in the copolymer, the effectiveness of the carboxylic acid being introduced into the polymer as a hydrophilic radical is large.

[0056] One with desirable here the amount of installation of the carboxylic acid in this copolymer being less than [ more than 5mol%35mol% ] is because it will dissolve to the unexposed section and will become impossible [ patterning ], if that effectiveness is not seen but 35-mol% is exceeded in less than [ 5mol% ]. Moreover, a general formula [0057]

[Formula 55]

It becomes easy to get used as the increase of the hydrophilic property of a polymer, and a developer like the case where the carboxylic acid is introduced by introducing methacrylic-acid hydroxyethyl into the polymer as a hydrophilic radical, as for the radiation sensitive material which consists of matter which produces an acid by the polymer which consists of unit structure which produces an alkali fusibility radical with the methacrylic-acid hydroxyethyl come out of and shown, and an acid, and radiation irradiation, osmosis becomes easy, and solubility increases.

[0058] Moreover, a general formula [0059]

[Formula 56]

In the radiation sensitive material which comes out and consists of a Sankyo polymer shown and matter which produces an acid by radiation irradiation, since the hydrophobic, strong alicycle group is included in the copolymer, the effectiveness of methacrylic-acid hydroxyethyl being introduced into the polymer as a hydrophilic radical is large.

[0060] Here, the methacrylic-acid hydroxyethyl in this copolymer presupposed that it is desirable that it is more than 5mol% because effectiveness was not seen less than [ 5mol% ]. Moreover, a general formula [0061]

[Formula 57]

Consisting [ of a copolymer which comes out and includes the unit structure shown and the unit structure which produces an alkali fusibility radical with an acid, and matter which produces an acid by radiation irradiation ] radiation sensitive material, and a general formula [0062]

[Formula 58]

For the radiation sensitive material which comes out and consists of a copolymer shown and matter which produces an acid by radiation irradiation, all are [0063].

[Formula 59]

Since it comes out and the unit structure shown is introduced, when the number of the sensitization radicals per

unit structure increases, the patterning property by which sensibility was improved and stabilized is acquired. Moreover, a general formula [0064]

[Formula 60]

The radiation sensitive material which consists of a polymer which comes out and includes the unit structure shown and the unit structure which produces an alkali fusibility radical with an acid, and matter which produces an acid by radiation irradiation, and a general formula [0065]

[Formula 61]

The radiation sensitive material which comes out and consists of a copolymer shown and matter which produces an acid by radiation irradiation is both also [0066].

[Formula 62]

Since it comes out and the unit structure shown is introduced, when the number of the sensitization radicals per unit structure increases, the patterning property by which sensibility was improved and stabilized is acquired. Furthermore, it is also effective to improve adhesion in order to acquire the patterning property stabilized more. If there are the adamantyl radical and t-butyl which are especially a hydrocarbon, adhesion will fall remarkably. It is thought that it is because the polarity of the radical which consists of a hydrocarbon is small as this cause and there is no interaction with a substrate.

[0067] Therefore, a general formula [0068]

[Formula 63]

The patterning property by which adhesion has been improved and the radiation sensitive material which consists of a polymer including the unit structure which comes out and produces an alkali fusibility radical with the unit structure and the acid which are shown, and matter which produces an acid by radiation irradiation was stabilized since the strong polar nitrile group was introduced is acquired.

[0069] For example, when the unit structure containing a nitrile group was acrylonitrile or a methacrylonitrile, the amount of installation presupposed that it is desirable that it is [ 10–70 mol ] % because sensibility would not be obtained, if adhesion sufficient less than [ 10mol% ] was not acquired but 70–mol% was exceeded. Moreover, a general formula [0070]

[Formula 64]

The radiation sensitive material which comes out and consists of a polymer containing the hydrophilic radical and the hydrophobic, strong radical (for example, adamantyl, norbornyl, cyclohexyl) which are shown, and matter which produces an acid by radiation irradiation, and a general formula [0071]

[Formula 65]

Or [0072]

[Formula 66]

To the copolymer which comes out and contains the hydrophilic radical shown, it is a general formula [0073].

[Formula 67]

Or [0074]

[Formula 68]

Since the radiation sensitive material which comes out and comes to add the hydrophobic, strong compound shown can attain high sensitivity only by the hydrophobic, strong radical having inhibited deactivation by the contaminations in the environment from exposure to BEKU (amine etc.), and a sensitization radical changing to the hydrophilic radical of little alkali fusibility, it can perform stable patterning of the resist containing an especially hydrophobic, strong radical.

[0075] Here, the copolymer containing a hydrophilic radical is a structure expression [0076].

[Formula 69]

Since it comes out and patterning forming becomes impossible in order to become fusibility to a developer and to also dissolve an unexposed part if there are too many rates of the vinyl phenol shown, and the omission of a resist will worsen on the other hand if there are too few rates of a vinyl phenol, it is stabilized, and patterning cannot be performed. Therefore, a structure expression [0077]

[Formula 70]

It is desirable to introduce a vinyl phenol in [ 50–70 mol ] % in the copolymer which comes out and contains the hydrophilic radical shown, and it is a structure expression [0078].

[Formula 71]

It is desirable to introduce a vinyl phenol in [ 60–80 mol ] % in the copolymer which comes out and contains the hydrophilic radical shown. Moreover, a general formula [0079]

[Formula 72]

The resist excellent in adhesion can be formed by using the radiation sensitive material which consists of a copolymer which has a polymer including the unit structure which comes out and produces an alkali fusibility radical with the itaconic acid anhydride and the acid which are shown as unit structure, and matter which produces an acid by radiation irradiation. That is, the adhesion with a substrate improves remarkably for a

polarity with strong itaconic acid anhydride.

[0080] Moreover, itaconic acid anhydride itself needs installation of a moderate amount, in order to use it, without spoiling a patterning property in order to show solubility in alkali. 5–50–mol% of a certain thing of a difference is [ the amount of installation ] desirable by a polymer presentation and structure. In less than [ 5mol% ], in order to be unable to raise adhesion enough, for the resist itself to serve as alkali fusibility if the amount exceeding 50–mol% is introduced, and to also dissolve an unexposed part, it is because patterning forming becomes impossible.

[0081] Especially installation of such an alkali fusibility radical has the remarkable effectiveness of improving the omission nature of a pattern, in the resist which used the alicycle group as the base, and a patterning property can be made good. In addition, as concrete structure of the copolymer containing itaconic acid anhydride, it is a general formula [0082].

[Formula 73]

General formula [0083]

[Formula 74]

General formula [0084]

[Formula 75]

General formula [0085]

[Formula 76]

There is \*\*. Here, although the structure of having adamantyl, norbornyl, cyclohexyl, a tricyclo [5.2.1.0] Decan frame, etc. in a part is mentioned as the so-called alicycle group, it is not limited to these.

[0086] Moreover, as a radical which produces an alkali fusibility radical with an acid, although t-butyl ester, t-amyl ester, t-butyl ether, t-BOC, tetrahydropyranyl ester, the tetrahydropyranyl ether, 3-oxocyclohexyl ester, dimethylbenzyl ester, etc. are mentioned, it is not limited to these.

[0087] That is, by forming a resist using the above-mentioned radiation sensitive material, and performing spreading of a up to [ the processed substrate of this resist ], prebaking, exposure, postbake, development, etc., it is stabilized and a detailed pattern can be formed. Furthermore, it is also required to improve a developer in order to acquire the patterning property stabilized more. Proton acid deactivates in a chemistry magnification resist in the surface section by contamination of the amine in an environment etc., and there is a characteristic problem of making it refractory to a developer in it. For this reason, it is the big factor to which it is generated and the solubility difference of the surface section and the interior is not made as for the stable pattern.

Hydrophobic, strong radicals, such as an adamantyl radical which is especially a hydrocarbon, and t-butyl, have the effectiveness which checks the dissolution to a developer, and the effect of surface insolubilization is large.

[0088] Therefore, since solubility increases remarkably and the solubility difference of the surface section and the interior becomes small by using an organic alkali water solution and the mixed liquor of isopropyl alcohol for a developer, stable patterning becomes possible. In addition, as alcohol to add, isopropyl alcohol was the most effective, by the methanol or ethanol, the crack was produced and peeling was conspicuous. Moreover, sensibility rose single or more figures by using this mixed developer, and since it becomes small [ distortion which starts at the time of development ], adhesion has also been improved sharply.

[0089] moreover, this developer -- isopropyl alcohol -- 5vol(s)% – 95vol% -- it is because it will be easy to produce a crack and a crack if sensibility of presupposed [ that containing is desirable ] does not improve less than [ 5mol% ] but 95–mol% is exceeded. Moreover, since the polymer containing an ingredient with acrylic ester structure or methacrylic ester structure including an alicycle group and an ingredient with the methacrylic ester structure which has a polar high unit in the acrylic ester structure which has a polar high unit in the ester section, or the ester section becomes high about the polarity of a base polymer, it can soften the very strong hydrophobicity by the alicycle group. Consequently, since a polar difference arises between the protective coats of a hydrocarbon system, a protective coat can be applied, without dissolving the resist film. Therefore, thereby, the pattern of desired size can be formed.

[0090] Although the structure where a ketone, alcohol, the ether, ester, the carboxylic acid, the acid anhydrous compound, or the atom of a part of such structures was permuted by sulfur, nitrogen, or the halogen etc. is mentioned as polar high structure to introduce, it is not limited to these. The rate which introduces the ingredient which has polar structure is the about [ 1–50mol% ] need at least, and is preferably required 20% or more.

[0091] Moreover, in the resist containing itaconic acid anhydride, in spite of including a hydrophobic, strong hydrocarbon group for a polarity with strong itaconic acid anhydride, it is possible to apply on a resist the hydrocarbon system polymer which was conventionally impossible as a protective coat. By forming such a protective coat on a resist, it becomes possible to prevent PED (Post Exposure Delay) which is a problem peculiar to a chemistry magnification mold resist.

[0092] Moreover, it is using the solvent of a hydrocarbon system with big molecular weight as a spreading solvent of a protective coat, and it became possible to apply a protective coat more certainly. As a spreading

solvent, it is difficult on a wafer to apply a protective coat to homogeneity what has the not much low boiling point. For this reason, a thing 100 degrees C or more has the desirable boiling point. Although a limonene, 1, 5-cyclo-octadiene, 1-decene, t-butyl cyclohexane, p-cymene, dodecylbenzene, etc. are mentioned, specifically, it is not limited to these.

[0093] Moreover, although an olefin, diene, etc. are mentioned, if it is transparent and melts into the above-mentioned spreading solvent to exposure wavelength as a hydrocarbon polymer, it will not be limited to these. Moreover, although structure with a cyclohexane, norbornane, adamantane, and a tricyclo [5.2.1.0] Deccan frame is mentioned as an alicycle group, it is not limited to these.

[0094]

[Example]

A [example 1] methacrylic-acid adamanthyl monomer and an acrylic-acid t-butyl monomer are taught by 1:1, and it considers as the toluene solution of 5 mol/l, and is a structure expression [0095] as a polymerization initiator.

[Formula 77]

azobisisobutironitoriru (azo-isobutyro-dinitrile) come out of and shown -- 20-mol% -- it added. Then, the polymerization was carried out at the temperature of 80 degrees C for about 8 hours. The methanol performed precipitation purification after polymerization termination. Consequently, a structure expression [0096]

[Formula 78]

It came out and the copolymer of the presentation ratio 58:42 and weight average molecular weight (Mw) 5100 which are shown, and degree of dispersion (Mw/Mn) 1.43 was obtained. According to thermal analysis, the glass transition temperature of this polymer was 126 degrees C. Next, it is a structure expression [0097] as an acid generator to the polymer compounded in this way.

[Formula 79]

the triphenylsulfonium hexa FURORO antimony come out of and shown -- 15wt(s)% -- it added and considered as the cyclohexanone solution. It applied at 0.7-micrometer thickness on the wafer covered with the novolak resin which carried out postbake of this solution with the spin coat method, and temperature of 60 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate.

[0098] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper (the NIKON make, NA=0.45), the temperature of 100 degrees C and PEB for 60 seconds (Post Exposure Bake) were performed. Then, negatives were developed for 60 seconds using NMD-3 (Tokyo adaptation make) which is an alkali water solution, and the rinse was carried out for 30 seconds with pure water. The threshold energy Eth of the quantity of radiation at this time was 50 mJ/cm<sup>2</sup>. Moreover, resolution is quantity-of-radiation 130 mJ/cm<sup>2</sup>, and showed the L&S (line and space) pattern of 0.45-micrometer width of face.

a [example 2] acrylic-acid adamanthyl monomer and a t-butyl methacrylate monomer -- 1:1 -- teaching -- the toluene solution of 5 mol/l -- carrying out -- as a polymerization initiator -- azobisisobutironitoriru -- 20-mol% -- it added. Then, the polymerization was carried out at the temperature of 80 degrees C for about 8 hours. The methanol performed precipitation purification after polymerization termination. Consequently, a structure expression [0099]

[Formula 80]

It came out and the copolymer of the presentation ratio 50:50 and weight average molecular weight 4180 which are shown, and degree of dispersion 1.59 was obtained. According to thermal analysis, the glass transition temperature of this polymer was 94 degrees C. Next, it is a structure expression [0100] as an acid generator to the polymer compounded in this way.

[Formula 81]

the triphenylsulfonium hexa FURORO antimony come out of and shown -- 15wt(s)% -- it added and considered as the cyclohexanone solution. It applied at 0.7-micrometer thickness on the wafer covered with the novolak resin which carried out postbake of this solution with the spin coat method, and temperature of 60 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate.

[0101] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 100 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, negatives were developed for 60 seconds using NMD-3 which are an alkali water solution, and the rinse was carried out for 30 seconds with pure water. The threshold energy Eth of the quantity of radiation at this time was 81 mJ/cm<sup>2</sup>. Moreover, resolution showed the L&S pattern of 0.50-micrometer width of face.

as the polymerization initiator after teaching a [example 3] acrylic-acid adamanthyl monomer and an acrylic-acid t-butyl monomer by 1:1 and considering as the toluene solution of 5 mol/l -- azobisisobutironitoriru -- 20-mol% -- it added. Then, the polymerization was carried out at the temperature of 80 degrees C for about 8 hours. The methanol performed precipitation purification after polymerization termination. Consequently, a structure expression [0102]

[Formula 82]

It came out and the copolymer of the presentation ratio 47:53 and weight average molecular weight 4610 which

are shown, and degree of dispersion 1.83 was obtained. According to thermal analysis, the glass transition temperature of this polymer was 72 degrees C. Next, it is a structure expression [0103] as an acid generator to the polymer compounded in this way.

[Formula 83]

the triphenylsulfonium hexa FURORO antimony come out of and shown -- 15wt(s)% -- it added and considered as the cyclohexanone solution. It applied at 0.7-micrometer thickness on the wafer covered with the novolak resin which carried out postbake of this solution with the spin coat method, and temperature of 60 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate.

[0104] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 100 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, negatives were developed for 60 seconds using NMD-3 which are an alkali water solution, and the rinse was carried out for 30 seconds with pure water. The threshold energy  $E_{th}$  of the quantity of radiation at this time is 37 mJ/cm<sup>2</sup>, and resolution showed the L&S pattern of 0.50-micrometer width of face.

a [example of comparison 1] methacrylic-acid adamanthyl monomer, and a t-butyl methacrylate monomer -- 1:1 -- teaching -- the toluene solution of 5 mol/l -- carrying out -- as a polymerization initiator -- azobisisobutironitoriru -- 20-mol% -- it added. Then, the polymerization was carried out at the temperature of 80 degrees C for about 8 hours. The methanol performed precipitation purification after polymerization termination. Consequently, a structure expression [0105]

[Formula 84]

It came out and the copolymer of the presentation ratio 59:41 and weight average molecular weight 3351 which are shown, and degree of dispersion 1.31 was obtained. The glass transition temperature of this polymer was undetectable depending on thermal analysis. Next, it is a structure expression [0106] as an acid generator to the polymer compounded in this way.

[Formula 85]

the triphenylsulfonium hexa FURORO antimony come out of and shown -- 15wt(s)% -- it added and considered as the cyclohexanone solution. It applied at 0.7-micrometer thickness on the wafer covered with the novolak resin which carried out postbake of this solution with the spin coat method, and temperature of 60 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate.

[0107] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 100 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, negatives were developed for 60 seconds using NMD-3 which are an alkali water solution, and the rinse was carried out for 30 seconds with pure water. At this time, development was not able to progress and was not able to obtain a pattern at all.

a [example of comparison 2] methacrylic-acid adamanthyl monomer, and a t-butyl methacrylate monomer -- 1:1 -- teaching -- the toluene solution of 5 mol/l -- carrying out -- as a polymerization initiator -- azobisisobutironitoriru -- five-mol% -- it added. Then, the polymerization was carried out at the temperature of 80 degrees C for about 8 hours. The methanol performed precipitation purification after polymerization termination. Consequently, a structure expression [0108]

[Formula 86]

It came out and the copolymer of the presentation ratio 47:53 and weight average molecular weight 19000 which are shown, and degree of dispersion 1.51 was obtained. The glass transition temperature of this polymer was undetectable depending on thermal analysis. Next, it is a structure expression [0109] as an acid generator to the polymer compounded in this way.

[Formula 87]

the triphenylsulfonium hexa FURORO antimony come out of and shown -- 15wt(s)% -- it added and considered as the cyclohexanone solution. It applied at 0.7-micrometer thickness on the wafer covered with the novolak resin which carried out postbake of this solution with the spin coat method, and temperature of 60 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate.

[0110] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 100 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, negatives were developed for 60 seconds using NMD-3 which are an alkali water solution, and the rinse was carried out for 30 seconds with pure water. Although the residual membrane decreased to about 10% by quantity-of-radiation 102 mJ/cm<sup>2</sup> at this time, even if it gave still higher light exposure, the residual membrane was not lost completely.

a [example 4] acrylic-acid dimethyl adamanthyl monomer and a t-butyl methacrylate monomer -- 1:1 -- teaching -- a five mols [/. ] toluene solution -- carrying out -- as a polymerization initiator -- azobisisobutironitoriru -- 20-mol% -- it added. Then, the polymerization was carried out at the temperature of 80 degrees C for about 8 hours. The methanol performed precipitation purification after polymerization termination. Consequently, a structure expression [0111]

[Formula 88]

It came out and the copolymer of the presentation ratio 47:53 and weight average molecular weight 3650 which

are shown, and degree of dispersion 1.64 was obtained. According to thermal analysis, the glass transition temperature of this polymer was 66 degrees C. Next, it is a structure expression [0112] as an acid generator to the polymer compounded in this way.

[Formula 89]

the triphenylsulfonium hexa FURORO antimony come out of and shown -- 15wt(s)% -- it added and considered as the cyclohexanone solution. It applied at 0.7-micrometer thickness on the wafer covered with the novolak resin which carried out postbake of this solution with the spin coat method, and temperature of 60 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate.

[0113] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 100 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, negatives were developed for 60 seconds using NMD-3 which are an alkali water solution, and the rinse was carried out for 30 seconds with pure water. The threshold energy  $E_{th}$  of the quantity of radiation at this time was 81 mJ/cm<sup>2</sup>. The obtained minimum solution image pattern was L&S of 0.35-micrometer width of face.

a [example 5] acrylic-acid dimethyl adamantyl monomer and an acrylic-acid t-butyl monomer -- 1:1 -- teaching -- the toluene solution of 5 mol/l -- carrying out -- as a polymerization initiator -- azobisisobutironitoriru -- 20-mol% -- it added. Then, the polymerization was carried out at the temperature of 80 degrees C for about 8 hours. The methanol performed precipitation purification after polymerization termination. Consequently, a structure expression [0114]

[Formula 90]

It came out and the copolymer of the presentation ratio 50:50 and weight average molecular weight 4050 which are shown, and degree of dispersion 1.71 was obtained. According to thermal analysis, the glass transition temperature of this polymer was 47 degrees C. Next, it is a structure expression [0115] as an acid generator to the polymer compounded in this way.

[Formula 91]

the triphenylsulfonium hexa FURORO antimony come out of and shown -- 15wt(s)% -- it added and considered as the cyclohexanone solution. It applied at 0.7-micrometer thickness on the wafer covered with the novolak resin which carried out postbake of this solution with the spin coat method, and temperature of 60 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate.

[0116] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 100 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, negatives were developed for 60 seconds using NMD-3 which are an alkali water solution, and the rinse was carried out for 30 seconds with pure water. The threshold energy  $E_{th}$  of the quantity of radiation at this time was 81 mJ/cm<sup>2</sup>. The obtained minimum solution image pattern was L&S of 0.30-micrometer width of face.

a [example of comparison 3] methacrylic-acid adamantyl monomer, and a t-butyl methacrylate monomer -- 3:7 -- teaching -- the toluene solution of 5 mol/l -- carrying out -- as a polymerization initiator -- azobisisobutironitoriru -- 20-mol% -- it added. Then, the polymerization was carried out at the temperature of 80 degrees C for about 8 hours. The methanol performed precipitation purification after polymerization termination. Consequently, a structure expression [0117]

[Formula 92]

It came out and the copolymer of the presentation ratio 30:70 and weight average molecular weight 8400 which are shown, and degree of dispersion 1.61 was obtained. The glass transition temperature of this polymer was undetectable depending on thermal analysis. Next, it is a structure expression [0118] as an acid generator to the polymer compounded in this way.

[Formula 93]

the triphenylsulfonium hexa FURORO antimony come out of and shown -- 15wt(s)% -- it added and considered as the cyclohexanone solution. It applied at 0.7-micrometer thickness on the wafer covered with the novolak resin which carried out postbake of this solution with the spin coat method, and temperature of 60 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate.

[0119] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 100 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, negatives were developed for 60 seconds using NMD-3 which are an alkali water solution, and the rinse was carried out for 30 seconds with pure water. The threshold energy  $E_{th}$  of the quantity of radiation at this time was 81 mJ/cm<sup>2</sup>. The minimum solution image pattern which remained at this time is L&S of 0.50-micrometer width of face, and the pattern not more than it had not separated.

a [example 6] methacrylic-acid adamantyl monomer, a t-butyl methacrylate monomer, and a methacrylic acid -- 2:1:1 -- comparatively -- coming out -- teaching -- the 1,4-dioxane (1, 4-dioxane) solution of 0.5 mol/l -- carrying out -- as a polymerization initiator -- azobisisobutironitoriru -- 20-mol% -- it added. Then, the polymerization was carried out at the temperature of 80 degrees C for about 8 hours. Precipitation purification was performed by n-hexane (n-hexane) after polymerization termination. Consequently, a structure expression



[0120]

[Formula 94]

It came out and the ternary polymerization object of the presentation ratio 59:27:14 and weight average molecular weight 6242 which are shown, and degree of dispersion 2.14 was acquired. Next, it is a structure expression [0121] as an acid generator to the polymer compounded in this way.

[Formula 95]

the triphenylsulfonium hexa FURORO antimony come out of and shown -- 15wt(s)% -- it added and considered as the cyclohexanone solution. It applied at 0.7-micrometer thickness on the wafer covered with the novolak resin which carried out postbake of this solution with the spin coat method, and prebaking for 100 seconds was performed on the hot plate.

[0122] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 100 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, negatives were developed for 60 seconds using NMD-3 which are an alkali water solution, and the rinse was carried out for 30 seconds with pure water. The threshold energy  $E_{th}$  of the quantity of radiation at this time is 100 mJ/cm<sup>2</sup>, and resolution showed the L&S pattern of 0.45-micrometer width of face.

As a result of observing the profile of a hole pattern with a magnitude of 1 micrometer obtained in the [example 7] above-mentioned example 6, the surface insolubilization layer was not seen. Moreover, after exposing, the pattern was formed, also when it was left for 45 minutes and PEB was performed.

a [example of comparison 4] methacrylic-acid adamanthyl monomer, and an acrylic-acid t-butyl monomer -- 1:1 -- teaching -- the toluene solution of 5 mol/l -- carrying out -- as a polymerization initiator -- azobisisobutironitoriru -- 20-mol% -- it added. Then, the polymerization was carried out at the temperature of 80 degrees C for about 8 hours. The methanol performed precipitation purification after polymerization termination. Consequently, a structure expression [0123]

[Formula 96]

It came out and the copolymer of the presentation ratio 58:42 and weight average molecular weight 5100 which are shown, and degree of dispersion 1.43 was obtained. According to thermal analysis, the glass transition temperature of this polymer was 126 degrees C. Next, it is a structure expression [0124] as an acid generator to the polymer compounded in this way.

[Formula 97]

the triphenylsulfonium hexa FURORO antimony come out of and shown -- 15wt(s)% -- it added and considered as the cyclohexanone solution. It applied at 0.7-micrometer thickness on the wafer covered with the novolak resin which carried out postbake of this solution with the spin coat method, and temperature of 60 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate.

[0125] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 100 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, negatives were developed for 60 seconds using NMD-3 which are an alkali water solution, and the rinse was carried out for 30 seconds with pure water. The threshold energy  $E_{th}$  of the quantity of radiation at this time is 50 mJ/cm<sup>2</sup>, and resolved the L&S pattern of 0.45-micrometer width of face by 130 mJ/cm<sup>2</sup>. The profile of a 1-micrometer hole pattern produced the "canopy top" by the surface insolubilization layer.

In the example 4 of the [example of comparison 5] above-mentioned comparison, when it was left for 45 minutes and PEB was performed after exposure, one half extent of the pattern upper part was covered in the surface insolubilization layer. Therefore, formation of a pattern became impossible.

a [example 8] methacrylic-acid adamanthyl monomer, a t-butyl methacrylate monomer, and a methacrylic acid -- 2:1:2 -- comparatively -- coming out -- teaching -- the 1,4-dioxane solution of 0.5 mol/l -- carrying out -- as a polymerization initiator -- azobisisobutironitoriru -- 20-mol% -- it added. Then, the polymerization was carried out at the temperature of 80 degrees C for about 8 hours. Precipitation purification was performed by n-hexane after polymerization termination. Consequently, a structure expression [0126]

[Formula 98]

It came out and the ternary polymerization object of the presentation ratio 53:27:20 and weight average molecular weight 4523 which are shown, and degree of dispersion 1.92 was acquired. Next, it is a structure expression [0127] as an acid generator to the polymer compounded in this way.

[Formula 99]

the triphenylsulfonium hexa FURORO antimony come out of and shown -- 15wt(s)% -- it added and considered as the cyclohexanone solution. It applied at 0.7-micrometer thickness on the wafer covered with the novolak resin which carried out postbake of this solution with the spin coat method, and temperature of 130 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate.

[0128] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 130 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, it was immersed in the solution thinned with the pure water of an amount 20 times for 90 seconds, NMD-3 which are an alkali water solution



were developed, and the rinse was further carried out for 30 seconds with pure water. The threshold energy  $E_{th}$  of the quantity of radiation at this time is 57 mJ/cm<sup>2</sup>, and resolution showed the L&S pattern of 0.30-micrometer width of face.

a [example of comparison 6] methacrylic-acid adamantyl monomer, a t-butyl methacrylate monomer, and a methacrylic acid -- 2:1:4 -- comparatively -- coming out -- teaching -- the 1,4-dioxane solution of 0.5 mol/l -- carrying out -- as a polymerization initiator -- azobisisobutironitoriru -- 20-mol% -- it added. Then, the polymerization was carried out at the temperature of 80 degrees C for about 8 hours. Precipitation purification was performed by n-hexane after polymerization termination. Consequently, a structure expression [0129] [Formula 100]

It came out and the ternary polymerization object of the presentation ratio 43:31:36 and weight average molecular weight 4115 which are shown, and degree of dispersion 1.95 was acquired. Next, it is a structure expression [0130] as an acid generator to the polymer compounded in this way.

[Formula 101]

the triphenylsulfonium hexa FURORO antimony come out of and shown -- 15wt(s)% -- it added and considered as the cyclohexanone solution. It applied at 0.7-micrometer thickness on the wafer covered with the novolak resin which carried out postbake of this solution with the spin coat method, and temperature of 130 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate.

[0131] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 130 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, when immersed in the solution which thinned with the pure water of an amount NMD-3 which are an alkali water solution 20 times for 90 seconds, the resist film disappeared in 30 seconds.

[Example 9] structure expression [0132]

[Formula 102]

It is a structure expression [0133] as an acid generator to the methacrylic-acid adamantyl-t-butyl methacrylate-methacrylic-acid hydroxyethyl copolymer of the presentation ratio 53:44:4 and weight average molecular weight 8800 which are come out of and shown, and a degree of dispersion 1.84.

[Formula 103]

the triphenylsulfonium hexa FURORO antimony come out of and shown -- 15wt(s)% -- it added and the cyclohexanone solvent was adjusted. This was applied on Si wafer which performed HMDS (hexa methyl disilane) processing, the temperature of 60 degrees C and BEKU for 20 minutes were performed on the hot plate, and the resist film with a thickness of 0.65 micrometers was formed.

[0134] In this way, after exposing the obtained resist film by the KrF excimer stepper, the temperature of 130 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, negatives were developed in 2.38% of TMAH (tetramethyl ammonium hydroxide) water solution. At this time, the L&S pattern of 0.4-micrometer width of face was resolved by quantity-of-radiation 110 mJ/cm<sup>2</sup>.

[Example 10] structure expression [0135]

[Formula 104]

It is a structure expression [0136] as an acid generator to the methacrylic-acid adamantyl-t-butyl methacrylate-methacrylic-acid hydroxyethyl copolymer of the presentation ratio 48:40:12 and weight average molecular weight 8400 which are come out of and shown, and a degree of dispersion 1.94.

[Formula 105]

the triphenylsulfonium hexa FURORO antimony come out of and shown -- 15wt(s)% -- it added and the cyclohexanone solvent was adjusted. This was applied on Si wafer which gave the adhesion promoter coat, the temperature of 60 degrees C and BEKU for 20 minutes were performed on the hot plate, and the resist film with a thickness of 0.65 micrometers was formed.

[0137] In this way, after exposing the obtained resist film by the KrF excimer stepper, the temperature of 130 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, negatives were developed for 1 minute in 2.38% of TMAH water solution. At this time, the L&S pattern of 0.4-micrometer width of face was resolved by quantity-of-radiation 40 mJ/cm<sup>2</sup>.

[Example of comparison 7] structure expression [0138]

[Formula 106]

It is a structure expression [0139] as an acid generator to the methacrylic-acid adamantyl-t-butyl methacrylate copolymer of the presentation ratio 61:39 and weight average molecular weight 7900 which are come out of and shown, and a degree of dispersion 1.82.

[Formula 107]

the triphenylsulfonium hexa FURORO antimony come out of and shown -- 15wt(s)% -- it added and the cyclohexanone solvent was adjusted. It applied on the wafer covered with the novolak resin which carried out postbake of this with the spin coat method, the temperature of 60 degrees C and BEKU for 20 minutes were performed on the hot plate, and the resist film with a thickness of 0.65 micrometers was formed.

[0140] In this way, after exposing the obtained resist film by the KrF excimer stepper, the temperature of 100 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, negatives were developed for 1 minute in 2.38% of TMAH water solution. At this time, the L&S pattern of 0.4-micrometer width of face was resolved by quantity-of-radiation 380 mJ/cm<sup>2</sup>. However, there was no repeatability.

A [example 11] methacrylic-acid adamanthyl monomer and a di-t-isobutyl itaconate monomer are taught by 1:3, and it is a structure expression [0141] as a polymerization initiator.

[Formula 108]

MAIB (dimethyl 2, 2-azo iso screw PUCHIRATO) come out of and shown -- 20-mol% -- it added. Then, the bulk polymerization was carried out at the temperature of 80 degrees C for about 3 hours. The methanol performed precipitation purification after polymerization termination. Consequently, a structure expression [0142]

[Formula 109]

It came out and the copolymer of the presentation ratio 59:41 and weight average molecular weight 9357 which are shown, and degree of dispersion 2.44 was obtained. Next, it is a structure expression [0143] as an acid generator to the polymer compounded in this way.

[Formula 110]

the triphenylsulfonium hexa FURORO antimony come out of and shown -- 15wt(s)% -- it added and considered as the cyclohexanone solution. It applied at 0.7-micrometer thickness on Si wafer which carried out the adhesion promoter coat of this solution with the spin coat method, and temperature of 60 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate.

[0144] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 100 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, negatives were developed for 60 seconds using NMD-3 which are an alkali water solution, and the rinse was carried out for 30 seconds with pure water. The threshold energy Eth of the quantity of radiation at this time was 5.6 mJ/cm<sup>2</sup>. Moreover, resolution showed the L&S pattern of 0.45-micrometer width of face by 7 mJ/cm<sup>2</sup>.

A [example of comparison 8] methacrylic-acid adamanthyl monomer and a \*\*\*\*\* t-butyl monomer are taught by 1:1, and it is a structure expression [0145] as a polymerization initiator.

[Formula 111]

MAIB come out of and shown -- 20-mol% -- it added. Then, the bulk polymerization was carried out at the temperature of 80 degrees C by using toluene as a reaction solvent for about 8 hours. The methanol performed precipitation purification after polymerization termination. Consequently, a structure expression [0146]

[Formula 112]

It came out and the copolymer of the presentation ratio 59:41 and weight average molecular weight 6061 which are shown, and degree of dispersion 1.24 was obtained. Next, it is a structure expression [0147] as an acid generator to the polymer compounded in this way.

[Formula 113]

the triphenylsulfonium hexa FURORO antimony come out of and shown -- 15wt(s)% -- it added and considered as the cyclohexanone solution. It applied at 0.7-micrometer thickness on Si wafer which carried out the adhesion promoter coat of this solution with the spin coat method, and temperature of 60 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate.

[0148] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 100 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, negatives were developed for 60 seconds using NMD-3 which are an alkali water solution, and the rinse was carried out for 30 seconds with pure water. The threshold energy Eth of the quantity of radiation at this time was 25.1 mJ/cm<sup>2</sup>. Moreover, resolution showed the L&S pattern of 0.5-micrometer width of face by 41 mJ/cm<sup>2</sup>.

To a [example 12] di-t-isobutyl-itaconate monomer, it is a structure expression [0149] as a polymerization initiator.

[Formula 114]

MAIB come out of and shown -- 20-mol% -- it added. Then, the bulk polymerization was carried out at the temperature of 80 degrees C for about 9.5 hours. The methanol performed precipitation purification after polymerization termination. Consequently, a structure expression [0150]

[Formula 115]

It came out and the polymer of the weight average molecular weight 6061 shown and degree of dispersion 1.24 was obtained. Next, it is a structure expression [0151] as an acid generator to the polymer compounded in this way.

[Formula 116]

the triphenylsulfonium hexa FURORO antimony come out of and shown -- 15wt(s)% -- it added and considered as the cyclohexanone solution. It applied at 0.7-micrometer thickness on Si wafer which carried out the adhesion promoter coat of this solution with the spin coat method, and temperature of 60 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate.

[0152] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 100 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, negatives were developed for 60 seconds using NMD-3 which are an alkali water solution, and the rinse was carried out for 30 seconds with pure water. The threshold energy  $E_{th}$  of the quantity of radiation at this time was 7 mJ/cm<sup>2</sup>. Moreover, resolution showed the L&S pattern of 0.5-micrometer width of face by 11 mJ/cm<sup>2</sup>.

A [example 13] methacrylic-acid adamantyl monomer and a 2-*t*-butyl fumarate monomer are taught by 1:3, and it is a structure expression [0153] as a polymerization initiator.

[Formula 117]

MAIB come out of and shown -- 20-mol% -- it added. Then, the bulk polymerization was carried out at the temperature of 80 degrees C for about 2.5 hours. The methanol performed precipitation purification after polymerization termination. Consequently, a structure expression [0154]

[Formula 118]

It came out and the copolymer of the presentation ratio 36:64 and weight average molecular weight 22645 which are shown, and degree of dispersion 2.44 was obtained. Next, it is a structure expression [0155] as an acid generator to the polymer compounded in this way.

[Formula 119]

the triphenylsulfonium hexa FURORO antimony come out of and shown -- 15wt(s)% -- it added and considered as the cyclohexanone solution. It applied at 0.7-micrometer thickness on Si wafer which carried out the adhesion promoter coat of this solution with the spin coat method, and temperature of 60 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate.

[0156] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 100 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, negatives were developed for 60 seconds using NMD-3 which are an alkali water solution, and the rinse was carried out for 30 seconds with pure water. The threshold energy  $E_{th}$  of the quantity of radiation at this time was 5 mJ/cm<sup>2</sup>. Moreover, resolution showed the L&S pattern of 0.5-micrometer width of face by 9 mJ/cm<sup>2</sup>.

[Example of comparison 9] structure expression [0157]

[Formula 120]

It is a structure expression [0158] as a polymerization initiator to the methacrylic-acid adamantyl-*t*-butyl methacrylate copolymer of the presentation ratio 30:70 and weight average molecular weight 8400 which are come out of and shown, and a degree of dispersion 1.61.

[Formula 121]

the triphenylsulfonium hexa FURORO antimony come out of and shown -- 15wt(s)% -- it added and the cyclohexanone solvent was adjusted. It applied on the wafer covered with the novolak resin which carried out postbake of this solution with the spin coat method, temperature of 60 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate, and the resist film with a thickness of 0.7 micrometers was formed.

[0159] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 100 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, negatives were developed in 2.38% of TMAH water solution. The threshold energy  $E_{th}$  of the quantity of radiation at this time was 15 mJ/cm<sup>2</sup>. Moreover, repeatability was not acquired although the L&S pattern of 0.4-micrometer width of face was resolved by 42 mJ/cm<sup>2</sup>.

After teaching the [example 14] methacrylonitrile monomer and the *t*-butyl methacrylate monomer by 1:1 and adding the solvent 1,4-dioxane of 5 mol/l, and the one-mol % of polymerization initiator azobisisobutironitoru, the polymerization was carried out at the temperature of 80 degrees C for about 8 hours. The solution (methanol: water =2:1) of a methanol and water performed precipitation purification after polymerization termination. Consequently, a structure expression [0160]

[Formula 122]

It came out and the copolymer of the presentation ratio 41:59 and weight average molecular weight 16400 which are shown, and degree of dispersion 1.77 was obtained. The permeability of this copolymer was 98% in KrF laser wavelength at the time of 1 micrometer of thickness. Next, this copolymer is used as a 13wt(s)% cyclohexanone solution, and it is a structure expression [0161] as a photo-oxide generating agent to this solution.

[Formula 123]

the triphenylsulfonium hexa FURORO antimony come out of and shown -- a polymer -- receiving -- 15wt(s)% -- it added and considered as the resist solution. This solution was applied with the spin coat method on Si wafer which gave the adhesion promoter coat, the temperature of 100 degrees C and BEKU for 100 seconds were performed on the hot plate, and the resist film with a thickness of 0.7 micrometers was formed.

[0162] In this way, after exposing the obtained resist film by the KrF excimer stepper, the temperature of 100 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, it was immersed in 2.38% of TMAH water solution for 60 seconds, and negatives were developed. Consequently, the L&S pattern of 0.3-micrometer width of face was resolved by quantity-of-radiation 70 mJ/cm<sup>2</sup>.

After teaching the [example 15] methacrylonitrile monomer and the t-butyl methacrylate monomer by 3:7 and adding the solvent 1,4-dioxane of 5 mol/l, and the one-mol % of polymerization initiator azobisisobutironitoriru, the polymerization was carried out at the temperature of 80 degrees C for about 8 hours. The solution (methanol: water =2:1) of a methanol and water performed precipitation purification after polymerization termination. Consequently, a structure expression [0163]

[Formula 124]

It came out and the copolymer of the presentation ratio 25:75 and weight average molecular weight 18800 which are shown, and degree of dispersion 1.73 was obtained. The permeability of this copolymer was 98% in KrF laser wavelength at the time of 1 micrometer of thickness. Next, the same procedure as the above-mentioned example 14 performed pattern formation using this copolymer. Consequently, the L&S pattern of 0.35-micrometer width of face was resolved.

After teaching the [example 16] methacrylonitrile monomer and the t-butyl methacrylate monomer by 1:1 and adding the solvent 1,4-dioxane of 5 mol/l, and the one-mol % of polymerization initiator azobisisobutironitoriru, the polymerization was carried out at the temperature of 80 degrees C for about 8 hours. The solution (methanol: water =2:1) of a methanol and water performed precipitation purification after polymerization termination. Consequently, the structure expression of the presentation ratio 43:57, weight average molecular weight 31800, and degree of dispersion 1.53 [0164]

[Formula 125]

It came out and the copolymer of the presentation ratio 43:57 and weight average molecular weight 31800 which are shown, and degree of dispersion 1.53 was obtained. Next, the same procedure as the above-mentioned example 14 performed pattern formation using this copolymer. Consequently, the L&S pattern of 0.35-micrometer width of face was resolved.

After adding the solvent 1,4-dioxane of 5 mol/l, and the one-mol % of polymerization initiator azobisisobutironitoriru, the polymerization of the [example of comparison 10] t-butyl-methacrylate monomer was carried out at the temperature of 80 degrees C for about 8 hours. The solution (methanol: water =2:1) of a methanol and water performed precipitation purification after polymerization termination. Consequently, a structure expression [0165]

[Formula 126]

It came out and the homopolymer of the weight average molecular weight 36000 shown and degree of dispersion 1.82 was obtained. Next, the same procedure as the above-mentioned example 14 performed pattern formation using this copolymer. Consequently, the L&S pattern below 1-micrometer width of face produced peeling.

[Example 17] methacrylonitrile, t-butyl methacrylate, and after teaching three sorts of monomers of methacrylic-acid adamanthyl by 1:2:1 further and adding the solvent 1,4-dioxane of 1 mol/l, and the one-mol % of polymerization initiator azobisisobutironitoriru, the polymerization was carried out at the temperature of 80 degrees C for about 8 hours. The solution (methanol: water =2:1) of a methanol and water performed precipitation purification after polymerization termination. Consequently, a structure expression [0166]

[Formula 127]

It came out and the ternary polymerization object of the presentation ratio 10:54:36 and weight average molecular weight 5750 which are shown, and degree of dispersion 1.21 was acquired. Next, the same procedure as the above-mentioned example 14 performed pattern formation using this copolymer. Consequently, the L&S pattern of 0.7-micrometer width of face was resolved by quantity-of-radiation 250 mJ/cm<sup>2</sup>.

The same procedure as the above-mentioned example 14 performed pattern formation using the copolymer of the t-butyl methacrylate of the [example of comparison 11] presentation ratio 70:30, and methacrylic-acid adamanthyl. Consequently, the pattern separated completely and did not remain at all.

[Example 18] structure expression [0167]

[Formula 128]

The methacrylic-acid adamanthyl and the methacrylic acid 3 of the presentation ratio 41:59, weight average molecular weight 13900, and a degree of dispersion 1.51 which are come out of and shown -- An oxocyclohexyl copolymer is used as a 15wt(s)% cyclohexanone solution, and it is a structure expression [0168] as a photo-oxide generating agent to this solution.

[Formula 129]

the triphenylsulfonium hexa FURORO antimony come out of and shown -- a polymer -- receiving -- 15wt(s)% -- it added and considered as the resist solution. It applied on the wafer covered with the novolak resin which carried out postbake of this solution with the spin coat method, the temperature of 100 degrees C and BEKU for 100 seconds were performed on the hot plate, and the resist film with a thickness of 0.7 micrometers was formed.

[0169] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 100 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, it was immersed in the mixed liquor mixed by the volume ratio 1:1 for 60 seconds, and 2.38% of TMAH water solution and isopropyl alcohol

were developed. Consequently, the L&S pattern of 0.25-micrometer width of face was resolved by quantity-of-radiation 26 mJ/cm<sup>2</sup>.

When it was immersed in 2.38% of TMAH water solution for 60 seconds and the wafer which performed PEB according to the same process as the [example of comparison 12] above-mentioned example 18 was developed, the minimum solution image pattern was L&S of 0.45-micrometer width of face.

[Example 19] structure expression [0170]

[Formula 130]

The methacrylic-acid adamanthyl and the methacrylic acid 3 of the presentation ratio 41:59, weight average molecular weight 13900, and a degree of dispersion 1.51 which are come out of and shown – An oxocyclohexyl copolymer is used as a 15wt(s)% cyclohexanone solution, and it is a structure expression [0171] as a photo-oxide generating agent to this solution.

[Formula 131]

the triphenylsulfonium hexa FURORO antimony come out of and shown -- a polymer -- receiving -- 10wt(s)% -- it added and considered as the resist solution. This solution was applied with the spin coat method on Si wafer which performed HMDS (hexa methyl disilane) processing, the temperature of 100 degrees C and BEKU for 100 seconds were performed on the hot plate, and the resist film with a thickness of 0.7 micrometers was formed. [0172] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 100 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, it was immersed in the mixed liquor mixed by the volume ratio 4:1 for 60 seconds, and 2.38% of TMAH water solution and isopropyl alcohol were developed. Consequently, the L&S pattern of 0.30-micrometer width of face was resolved by quantity-of-radiation 32 mJ/cm<sup>2</sup>.

When it is immersed in 2.38% of TMAH water solution for 60 seconds and the wafer which performed PEB according to the same process as the [example of comparison 13] above-mentioned example 19 is developed, all patterns 1 micrometer or less have separated.

a [example 20] methacrylic-acid dimethyl adamanthyl monomer and a t-butyl methacrylate monomer -- 1:1 -- teaching -- the toluene solution of 5 mol/l -- carrying out -- as a polymerization initiator -- azobisisobutironitoriru -- 20-mol% -- it added. Then, the polymerization was carried out at the temperature of 80 degrees C for about 8 hours. The methanol performed precipitation purification after polymerization termination. Consequently, a structure expression [0173]

[Formula 132]

It came out and the copolymer of the presentation ratio 59:41 and weight average molecular weight 3351 which are shown, and degree of dispersion 1.31 was obtained. The glass transition temperature of this polymer was undetectable depending on thermal analysis. Next, it is a structure expression [0174] as an acid generator to the polymer compounded in this way.

[Formula 133]

the triphenylsulfonium hexa FURORO antimony come out of and shown -- 15wt(s)% -- it added and considered as the cyclohexanone solution. It applied at 0.7-micrometer thickness on the wafer covered with the novolak resin which carried out postbake of this solution with the spin coat method, and temperature of 60 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate.

[0175] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 100 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, negatives were developed for 60 seconds using the mixed liquor which mixed NMD-3 which are an alkali water solution, and isopropyl alcohol by the volume ratio 1:1, and the rinse was carried out for 30 seconds with pure water. The threshold energy Eth of the quantity of radiation at this time was 8 mJ/cm<sup>2</sup>. The obtained minimum solution image pattern was L&S of 0.30-micrometer width of face.

It replaced with the mixed liquor used in the above-mentioned example 20 as [example 21] developer, and when the mixed liquor which mixed NMD-3 and isopropyl alcohol by the volume ratio 3:1 was used, the L&S pattern of 0.40-micrometer width of face was resolved by quantity-of-radiation 42 mJ/cm<sup>2</sup>.

It replaced with the mixed liquor used in the above-mentioned example 20 as [example 22] developer, and when the mixed liquor which mixed NMD-3 and isopropyl alcohol by the volume ratio 9:1 was used, the L&S pattern of 0.40-micrometer width of face was resolved by quantity-of-radiation 98 mJ/cm<sup>2</sup>.

When it replaced with the mixed liquor used in the above-mentioned example 20 as [example of comparison 14] developer and isopropyl alcohol was used, the pattern separated and did not remain at all.

[Example 23] structure expression [0176]

[Formula 134]

The methacrylic-acid adamanthyl and the methacrylic acid 3 of the presentation ratio 41:59, weight average molecular weight 13900, and a degree of dispersion 1.51 which are come out of and shown – An oxocyclohexyl copolymer is used as a 15wt(s)% cyclohexanone solution, and it is a structure expression [0177] as a photo-oxide generating agent to this solution.

[Formula 135]

the triphenylsulfonium hexa FURORO antimony come out of and shown -- a polymer -- receiving -- 1wt% -- it added and considered as the resist solution. It applied on the wafer covered with the novolak resin which carried out postbake of this solution with the spin coat method, the temperature of 100 degrees C and BEKU for 100 seconds were performed on the hot plate, and the resist film with a thickness of 0.7 micrometers was formed. [0178] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 150 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, it was immersed in the mixed liquor mixed by the volume ratio 1:1 for 60 seconds, and 2.38% of TMAH water solution and isopropyl alcohol were developed. Consequently, the L&S pattern of 0.35-micrometer width of face was resolved by quantity-of-radiation 88 mJ/cm<sup>2</sup>.

[Example of comparison 15] structure expression [0179]

[Formula 136]

When it came out and the same procedure as the above-mentioned example 23 performed pattern formation using the methacrylic-acid adamantyl-t-butyl methacrylate copolymer shown, the pattern was not obtained at all.

[Example 24] structure expression [0180]

[Formula 137]

The methacrylic-acid adamantyl and the methacrylic acid 3 of the presentation ratio 41:59, weight average molecular weight 13900, and a degree of dispersion 1.51 which are come out of and shown - An oxocyclohexyl copolymer is used as a 15wt(s)% cyclohexanone solution, and it is a structure expression [0181] as a photo-oxide generating agent to this solution.

[Formula 138]

the triphenylsulfonium hexa FURORO antimony come out of and shown -- a polymer -- receiving -- 1wt% -- it added and considered as the resist solution. It applied on the wafer covered with the novolak resin which carried out postbake of this solution with the spin coat method, the temperature of 100 degrees C and BEKU for 100 seconds were performed on the hot plate, and the resist film with a thickness of 0.7 micrometers was formed. [0182] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the ArF excimer stepper (NA=0.55), the temperature of 150 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, it was immersed in the mixed liquor mixed by the volume ratio 1:1 for 60 seconds, and 2.38% of TMAH water solution and isopropyl alcohol were developed. Consequently, the L&S pattern of 0.2-micrometer width of face was resolved by quantity-of-radiation 25 mJ/cm<sup>2</sup>.

[Example 25] structure expression [0183]

[Formula 139]

The methacrylic-acid adamantyl and the methacrylic acid 3 of the presentation ratio 41:59, weight average molecular weight 13900, and a degree of dispersion 1.51 which are come out of and shown - An oxocyclohexyl copolymer is used as a 15wt(s)% cyclohexanone solution, and it is a structure expression [0184] as a photo-oxide generating agent to this solution.

[Formula 140]

the triphenylsulfonium hexa FURORO antimony come out of and shown -- a polymer -- receiving -- 2wt(s)% -- it added and considered as the resist solution. It applied on the wafer covered with the novolak resin which carried out postbake of this solution with the spin coat method, the temperature of 100 degrees C and BEKU for 100 seconds were performed on the hot plate, and the resist film with a thickness of 0.4 micrometers was formed.

[0185] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the ArF excimer stepper (NA=0.55), the temperature of 150 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, it was immersed in the mixed liquor mixed by the volume ratio 1:1 for 60 seconds, and 2.38% of TMAH water solution and isopropyl alcohol were developed. Consequently, the L&S pattern of 0.2-micrometer width of face was resolved by quantity-of-radiation 12 mJ/cm<sup>2</sup>.

After preparing the [example 26] methacrylic-acid 2-norbornyl monomer, the t-butyl methacrylate monomer, and the methacrylic acid by 2:1:1 and adding the solvent 1,4-dioxane of 0.5 mol/l, and the 20-mol % of polymerization initiator azobisisobutyronitrile, the polymerization was carried out at the temperature of 80 degrees C for about 9 hours. Precipitation purification was performed by n-hexane after polymerization termination.

Consequently, a structure expression [0186]

[Formula 141]

It came out and the ternary polymerization object of the presentation ratio 56:31:13 and weight average molecular weight 5833 which are shown, and degree of dispersion 2.34 was acquired. Next, it is a structure expression [0187] as an acid generator to the polymer compounded in this way.

[Formula 142]

the triphenylsulfonium hexa FURORO antimony come out of and shown -- 15wt(s)% -- it added and considered

as the cyclohexanone solution. It applied at 0.7-micrometer thickness on the wafer covered with the novolak resin which carried out postbake of this solution with the spin coat method, and temperature of 60 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate.

[0188] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 100 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, negatives were developed for 60 seconds using NMD-3 which are an alkali water solution, and the rinse was carried out for 30 seconds with pure water. The threshold energy  $E_{th}$  of the quantity of radiation at this time was 63 mJ/cm<sup>2</sup>. Moreover, resolution showed the L&S pattern of 0.35-micrometer width of face.

a [example 27] di-*t*-isobutyl-itaconate monomer and a cyclohexyl methacrylate monomer -- 3:1 -- teaching -- MAIB -- 20-mol% -- it added. Then, the bulk polymerization was carried out at the temperature of 80 degrees C for about 10.5 hours. The methanol performed precipitation purification after polymerization termination.

Consequently, a structure expression [0189]

[Formula 143]

It came out and the copolymer of the presentation ratio 52:48 and weight average molecular weight 6923 which are shown, and degree of dispersion 2.12 was obtained. Next, it is a structure expression [0190] as an acid generator to the polymer compounded in this way.

[Formula 144]

the triphenylsulfonium hexa FURORO antimony come out of and shown -- 15wt(s)% -- it added and considered as the cyclohexanone solution. It applied at 0.7-micrometer thickness on Si wafer which carried out the adhesion promoter coat of this solution with the spin coat method, and temperature of 60 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate.

[0191] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 100 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, negatives were developed for 60 seconds using NMD-3 which are an alkali water solution, and the rinse was carried out for 30 seconds with pure water. The threshold energy  $E_{th}$  of the quantity of radiation at this time was 9.52 mJ/cm<sup>2</sup>. Moreover, resolution showed the L&S pattern of 0.5-micrometer width of face.

[Example 28] structure expression [0192]

[Formula 145]

Methacrylic-acid tricyclo [5. of the presentation ratio 50:50 and weight average molecular weight 13900 which are come out of and shown, and a degree of dispersion 1.41 2.1.02, 6] deca nil and a methacrylic acid 3 - An oxocyclohexyl copolymer is used as a 15wt(s)% cyclohexanone solution, and it is a structure expression [0193] to this solution.

[Formula 146]

the triphenylsulfonium hexa FURORO antimony come out of and shown -- a polymer -- receiving -- 10wt(s)% -- it added and considered as the resist solution. This solution was applied with the spin coat method on Si wafer which gave the adhesion promoter coat, the temperature of 100 degrees C and BEKU for 100 seconds were performed on the hot plate, and the resist film with a thickness of 0.7 micrometers was formed.

[0194] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 150 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, it was immersed in the mixed liquor mixed by the volume ratio 3:1, and 2.38% of TMAH water solution and isopropyl alcohol were developed. Consequently, the L&S pattern of 0.45-micrometer width of face was resolved by quantity-of-radiation 23 mJ/cm<sup>2</sup>.

[Example 29] structure expression [0195]

[Formula 147]

The presentation ratio come out of and shown is a structure expression [0196] as an acid generator to the vinyl phenol of 50:20:30, and the ternary polymerization object of adamantyloxy carbonylmethyl-ized styrene and tert butyl methacrylate.

[Formula 148]

the triphenyl SARUFONIUMU triflate come out of and shown -- 5wt(s)% -- it added and considered as the 18wt% ethyl lactate solution. This solution was applied with the spin coat method on Si wafer, the temperature of 110 degrees C and BEKU for 90 seconds were performed on the hot plate, and the resist film with a thickness of 0.7 micrometers was formed.

[0197] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 90 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, negatives were developed for 1 minute in 2.38% of TMAH water solution. At this time, the L&S pattern of 0.275-micrometer width of face was resolved by quantity-of-radiation 26 mJ/cm<sup>2</sup>. After leaving it for 30 minutes after exposure, also when PEB was performed, the L&S pattern of 0.275-micrometer width of face was resolved with the same quantity of radiation.

[Example 30] structure expression [0198]

[Formula 149]



The presentation ratio come out of and shown is a structure expression [0199] as an acid generator to the vinyl phenol of 50:30:30, and the ternary polymerization object of NORUBO nil oxy-carbonylmethyl-ized styrene and tert butyl methacrylate.

[Formula 150]

the triphenyl SARUFONIUMU triflate come out of and shown -- 5wt(s)% -- it added and considered as the 18wt% ethyl lactate solution. This solution was applied with the spin coat method on Si wafer, the temperature of 110 degrees C and BEKU for 90 seconds were performed on the hot plate, and the resist film with a thickness of 0.7 micrometers was formed.

[0200] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 90 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, negatives were developed for 1 minute in 2.38% of TMAH water solution. At this time, the L&S pattern of 0.275-micrometer width of face was resolved by quantity-of-radiation 22 mJ/cm<sup>2</sup>. After leaving it for 30 minutes after exposure, also when PEB was performed, the L&S pattern of 0.275-micrometer width of face was resolved with the same quantity of radiation.

[Example 31] structure expression [0201]

[Formula 151]

The presentation ratio come out of and shown is a structure expression [0202] as an acid generator to the copolymer (product made from Maruzen petroleum) of the vinyl phenol of 60:40, and tert-butyl methacrylate.

[Formula 152]

They are 5wt(s)% and a structure expression [0203] about the triphenyl SARUFONIUMU triflate come out of and shown.

[Formula 153]

the 1-adamantane carboxylic-acid t-butyl come out of and shown -- a polymer and this wt% -- it added and considered as the 18wt% ethyl lactate solution. This solution was applied with the spin coat method on Si wafer, the temperature of 110 degrees C and BEKU for 90 seconds were performed on the hot plate, and the resist film with a thickness of 0.7 micrometers was formed.

[0204] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 90 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, negatives were developed for 1 minute in 2.38% of TMAH water solution. At this time, the L&S pattern of 0.275-micrometer width of face was resolved by quantity-of-radiation 8.5 mJ/cm<sup>2</sup>. After leaving it for 30 minutes after exposure, also when PEB was performed, the L&S pattern of 0.275-micrometer width of face was resolved with the same quantity of radiation.

[0205] Moreover, the threshold energy Eth of the quantity of radiation when performing PEB immediately after exposure was 5.5 mJ/cm<sup>2</sup>, and after leaving it for 30 minutes after exposure, also when PEB was performed, it was almost changeless.

[Example 32] structure expression [0206]

[Formula 154]

The presentation ratio come out of and shown is a structure expression [0207] as an acid generator to the copolymer (product made from Maruzen petroleum) of the vinyl phenol of 60:40, and tert-butyl methacrylate.

[Formula 155]

They are 5wt(s)% and a structure expression [0208] about the triphenyl SARUFONIUMU triflate come out of and shown.

[Formula 156]

the JI t-butyl fumarate come out of and shown -- a polymer -- receiving -- 30wt(s)% -- it added and considered as the 18wt% ethyl lactate solution. This solution was applied with the spin coat method on Si wafer, the temperature of 110 degrees C and BEKU for 90 seconds were performed on the hot plate, and the resist film with a thickness of 0.7 micrometers was formed.

[0209] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 90 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, negatives were developed for 1 minute in 2.38% of TMAH water solution. At this time, the L&S pattern of 0.275-micrometer width of face was resolved by quantity-of-radiation 12 mJ/cm<sup>2</sup>. After leaving it for 30 minutes after exposure, also when PEB was performed, the L&S pattern of 0.275-micrometer width of face was resolved with the same quantity of radiation.

[0210] Moreover, the threshold energy Eth of the quantity of radiation when performing PEB immediately after exposure was 8 mJ/cm<sup>2</sup>, and after leaving it for 30 minutes after exposure, also when PEB was performed, it was almost changeless.

[Example 33] structure expression [0211]

[Formula 157]

The presentation ratio come out of and shown is a structure expression [0212] as an acid generator to the copolymer (product made from Maruzen petroleum) of the vinyl phenol of 50:50, and tert-butyl methacrylate.

[Formula 158]

They are 5wt(s)% and a structure expression [0213] about the diphenyliodonium triflate come out of and shown.



[Formula 159]

the JI t-butyl fumarate come out of and shown -- a polymer -- receiving -- 30wt(s)% -- it added and considered as the 18wt% ethyl lactate solution. This solution was applied with the spin coat method on Si wafer, the temperature of 110 degrees C and BEKU for 90 seconds were performed on the hot plate, and the resist film with a thickness of 0.7 micrometers was formed.

[0214] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 90 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, negatives were developed for 1 minute in 2.38% of TMAH water solution. At this time, the L&S pattern of 0.275-micrometer width of face was resolved by quantity-of-radiation 18 mJ/cm<sup>2</sup>. After leaving it for 30 minutes after exposure, also when PEB was performed, the L&S pattern of 0.275-micrometer width of face was resolved with the same quantity of radiation.

[0215] Moreover, the threshold energy Eth of the quantity of radiation when performing PEB immediately after exposure was 8 mJ/cm<sup>2</sup>, and after leaving it for 30 minutes after exposure, also when PEB was performed, it was almost changeless.

[Example 34] structure expression [0216]

[Formula 160]

The presentation ratio come out of and shown is a structure expression [0217] as an acid generator to the copolymer (product made from Maruzen petroleum) of the vinyl phenol of 70:30, and tert-butoxycarbonyloxy styrene.

[Formula 161]

They are 5wt(s)% and a structure expression [0218] about the triphenyl SARUFONIUMU triflate come out of and shown.

[Formula 162]

the 1-adamantane carboxylic-acid t-butyl come out of and shown -- a polymer -- receiving -- 20wt(s)% -- it added and considered as the 18wt% ethyl lactate solution. This solution was applied with the spin coat method on Si wafer, the temperature of 110 degrees C and BEKU for 90 seconds were performed on the hot plate, and the resist film with a thickness of 0.7 micrometers was formed.

[0219] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 90 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, negatives were developed for 1 minute in 2.38% of TMAH water solution. At this time, the L&S pattern of 0.275-micrometer width of face was resolved by quantity-of-radiation 35 mJ/cm<sup>2</sup>. After leaving it for 30 minutes after exposure, also when PEB was performed, the L&S pattern of 0.275-micrometer width of face was resolved with the same quantity of radiation.

[Example of comparison 16] structure expression [0220]

[Formula 163]

The presentation ratio come out of and shown is a structure expression [0221] as an acid generator to the copolymer (product made from Maruzen petroleum) of the vinyl phenol of 50:50, and tert-butyl methacrylate.

[Formula 164]

the triphenyl SARUFONIUMU triflate come out of and shown -- 5wt(s)% -- it added and considered as the 18wt% ethyl lactate solution. This solution was applied with the spin coat method on Si wafer, the temperature of 110 degrees C and BEKU for 90 seconds were performed on the hot plate, and the resist film with a thickness of 0.7 micrometers was formed.

[0222] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 90 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, negatives were developed for 1 minute in 2.38% of TMAH water solution. At this time, the L&S pattern of 0.275-micrometer width of face was resolved by quantity-of-radiation 13 mJ/cm<sup>2</sup>. However, after leaving it for 5 minutes after exposure, when the temperature of 90 degrees C and PEB for 60 seconds were performed, the front face insolubilized and the L&S pattern of 0.275-micrometer width of face was not able to be resolved in the same quantity of radiation.

[Example of comparison 17] structure expression [0223]

[Formula 165]

The presentation ratio come out of and shown is a structure expression [0224] as an acid generator to the copolymer (product made from Maruzen petroleum) of the vinyl phenol of 60:40, and tert-butyl methacrylate.

[Formula 166]

the triphenyl SARUFONIUMU triflate come out of and shown -- 5wt(s)% -- it added and considered as the 18wt% ethyl lactate solution. This solution was applied with the spin coat method on Si wafer, the temperature of 110 degrees C and BEKU for 90 seconds were performed on the hot plate, and the resist film with a thickness of 0.7 micrometers was formed.

[0225] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 90 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, negatives were developed for 1 minute in 2.38% of TMAH water solution. At this time, the L&S pattern of 0.3-micrometer width of face was resolved by quantity-of-radiation 8 mJ/cm<sup>2</sup>. However, after leaving it for 10 minutes after exposure, when the

temperature of 90 degrees C and PEB for 60 seconds were performed, the front face insolubilized and the L&S pattern of 0.3-micrometer width of face was not able to be resolved in the same quantity of radiation.

[0226] Moreover, although the threshold energy  $E_{th}$  of the quantity of radiation when performing PEB immediately after exposure was 5.5 mJ/cm<sup>2</sup>, after leaving it for 30 minutes after exposure, when PEB was performed,  $E_{th}$  was 10 mJ/cm<sup>2</sup>.

[Example of comparison 18] structure expression [0227]

[Formula 167]

The presentation ratio come out of and shown is a structure expression [0228] as an acid generator to the copolymer (product made from Maruzen petroleum) of the vinyl phenol of 70:30, and tert-butoxycarbonyloxy styrene.

[Formula 168]

the triphenyl SARUFONIUMU triflate come out of and shown -- 5wt(s)% -- it added and considered as the 18wt% ethyl lactate solution. This solution was applied with the spin coat method on Si wafer, the temperature of 110 degrees C and BEKU for 90 seconds were performed on the hot plate, and the resist film with a thickness of 0.7 micrometers was formed.

[0229] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 90 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, negatives were developed for 1 minute in 2.38% of TMAH water solution. At this time, the L&S pattern of 0.275-micrometer width of face was resolved by quantity-of-radiation 30 mJ/cm<sup>2</sup>. However, after leaving it for 10 minutes after exposure, when the temperature of 90 degrees C and PEB for 60 seconds were performed, the front face insolubilized and the L&S pattern of 0.275-micrometer width of face was not able to be resolved in the same quantity of radiation.

as the polymerization initiator after teaching a [example 35] t-butyl-methacrylate monomer and an itaconic-acid-anhydride monomer by 1:1 and considering as the 1,4-dioxane solution of 2 mol/l -- azobisisobutironitoriru -- five-mol% -- it added. Then, the polymerization was carried out at the temperature of 80 degrees C for about 10 hours. Precipitation purification was performed by n-hexane after polymerization termination. Consequently, a structure expression [0230]

[Formula 169]

It came out and the copolymer of the presentation ratio 63:37 and weight average molecular weight 6500 which are shown, and degree of dispersion 2.23 was obtained. Next, it is a structure expression [0231] as an acid generator to the polymer compounded in this way.

[Formula 170]

the triphenylsulfonium hexa FURORO antimony come out of and shown -- 15wt(s)% -- it added and considered as the cyclohexanone solution. This solution was applied on the silicon wafer with the spin coat method at 0.7-micrometer thickness, and temperature of 100 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate.

[0232] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 100 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, negatives were developed for 60 seconds using the solution (a volume ratio, NMD-3:water = 1:5) of NMD-3 and water which is an alkali water solution, and the rinse was carried out for 30 seconds with pure water. The threshold energy  $E_{th}$  of the quantity of radiation at this time was 17 mJ/cm<sup>2</sup>. Resolution showed the L&S pattern of 0.275-micrometer width of face by 30 mJ/cm<sup>2</sup>. moreover, peeling of a pattern -- falling -- it did not see.

[0233] As a developer, the result with the volume ratio of NMD-3 and water the same [ a volume ratio ] as when the solution of 1:10 or the volume ratio of NMD-3 and water uses the solution of 1:20 was obtained instead of the volume ratio of NMD-3 and water being the solution of 1:5.

as the polymerization initiator after using a [example of comparison 19] t-butyl-methacrylate monomer as a two mols [/l. ] 1,4-dioxane solution -- azobisisobutironitoriru -- five-mol% -- it added. Then, the polymerization was carried out at the temperature of 80 degrees C for about 10 hours. The solution (methanol: water =3:1) of a methanol and water performed precipitation purification after polymerization termination. Consequently, a structure expression [0234]

[Formula 171]

It came out and the polymer of the weight average molecular weight 10097 shown and degree of dispersion 1.88 was obtained. Next, it is a structure expression [0235] as an acid generator to the polymer compounded in this way.

[Formula 172]

the triphenylsulfonium hexa FURORO antimony come out of and shown -- 15wt(s)% -- it added and considered as the cyclohexanone solution. This solution was applied on the silicon wafer with the spin coat method at 0.7-micrometer thickness, and temperature of 100 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate.

[0236] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the

temperature of 100 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, negatives were developed for 60 seconds using NMD-3 which are an alkali water solution, and the rinse was carried out for 30 seconds with pure water. The threshold energy  $E_{th}$  of the quantity of radiation at this time was 17 mJ/cm<sup>2</sup>. Moreover, resolution showed the L&S pattern of 0.35-micrometer width of face by 56 mJ/cm<sup>2</sup>. However, the L&S pattern not more than it had separated and disappeared.

[0237] As a developer, when the volume ratio of NMD-3 and water used the solution of 1:5 instead of NMD-3, the threshold energy  $E_{th}$  of quantity of radiation was 16.1 mJ/cm<sup>2</sup>. Moreover, resolution showed the L&S pattern of 0.3-micrometer width of face by 56 mJ/cm<sup>2</sup>. However, the L&S pattern not more than it had separated and disappeared.

as the polymerization initiator after teaching a [example 36] methacrylic-acid adamantyl monomer, an acrylic-acid t-butyl monomer, and an itaconic-acid-anhydride monomer by 4:2:4 and considering as the 1,4-dioxane solution of 1 mol/l -- azobisisobutironitoriru -- ten-mol% -- it added. Then, the polymerization was carried out at the temperature of 80 degrees C for about 8 hours. The methanol performed precipitation purification after polymerization termination. Consequently, a structure expression [0238]

[Formula 173]

It came out and the copolymer of the presentation ratio 58:14:28 and weight average molecular weight 13000 which are shown, and degree of dispersion 1.81 was obtained. Next, it is a structure expression [0239] as an acid generator to the polymer compounded in this way.

[Formula 174]

the triphenylsulfonium hexa FURORO antimony come out of and shown -- 15wt(s)% -- it added and considered as the cyclohexanone solution. This solution was applied on the silicon wafer with the spin coat method at 0.7-micrometer thickness, and temperature of 100 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate.

[0240] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 130 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, negatives were developed for 60 seconds using NMD-3 which are an alkali water solution, and the rinse was carried out for 30 seconds with pure water. The threshold energy  $E_{th}$  of the quantity of radiation at this time was 17 mJ/cm<sup>2</sup>. Resolution showed the L&S pattern of 0.25-micrometer width of face by 50 mJ/cm<sup>2</sup>. moreover, peeling of a pattern -- falling -- it did not see.

[0241] Moreover, when PEB was set as for 100 degrees C and 60 seconds and the volume ratio of NMD-3 and isopropyl alcohol used the solution of 5:1 instead of NMD-3 as a developer, the threshold energy  $E_{th}$  of quantity of radiation was 25.5 mJ/cm<sup>2</sup>. Resolution showed the L&S pattern of 0.275-micrometer width of face by 44 mJ/cm<sup>2</sup>. moreover, peeling of a pattern -- falling -- it did not see.

as the polymerization initiator after teaching a [example of comparison 20] methacrylic-acid adamantyl monomer, and an acrylic-acid t-butyl monomer by 1:1 and considering as the toluene solution of 5 mol/l -- azobisisobutironitoriru -- 20-mol% -- it added. Then, the polymerization was carried out at the temperature of 80 degrees C for about 8 hours. The methanol performed precipitation purification after polymerization termination. Consequently, a structure expression [0242]

[Formula 175]

It came out and the polymer of the presentation ratio 58:42 and weight average molecular weight 5100 which are shown, and degree of dispersion 1.43 was obtained. According to thermal analysis, the glass-transition temperature of this polymer was 126 degrees C. Next, it is a structure expression [0243] as an acid generator to the polymer compounded in this way.

[Formula 176]

the triphenylsulfonium hexa FURORO antimony come out of and shown -- 15wt(s)% -- it added and considered as the cyclohexanone solution. This solution was applied on the silicon wafer with the spin coat method at 0.7-micrometer thickness, and temperature of 60 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate.

[0244] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 100 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, negatives were developed for 60 seconds using NMD-3 which are an alkali water solution, and the rinse was carried out for 30 seconds with pure water. The threshold energy  $E_{th}$  of the quantity of radiation at this time was 50 mJ/cm<sup>2</sup>. Moreover, resolution showed the L&S pattern of 0.45-micrometer width of face by 130 mJ/cm<sup>2</sup>. however, the remainder between patterns -- conspicuous -- peeling of a pattern -- also falling -- it saw.

as the polymerization initiator after teaching [example 37] methacrylic-acid dimethyl adamantyl, an acrylic-acid t-butyl monomer, and an itaconic-acid-anhydride monomer by 4:2:4 and considering as the 1,4-dioxane solution of 1 mol/l -- azobisisobutironitoriru -- ten-mol% -- it added. Then, the polymerization was carried out at the temperature of 80 degrees C for about 8 hours. The methanol performed precipitation purification after polymerization termination. Consequently, a structure expression [0245]

[Formula 177]

It came out and the copolymer of the presentation ratio 58:14:28 and weight average molecular weight 13000 which are shown, and degree of dispersion 1.81 was obtained. Next, it is a structure expression [0246] as an acid generator to the polymer compounded in this way.

[Formula 178]

the triphenylsulfonium hexa FURORO antimony come out of and shown -- 15wt(s)% -- it added and considered as the cyclohexanone solution. This solution was applied on the silicon wafer with the spin coat method at 0.7-micrometer thickness, and temperature of 100 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate.

[0247] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 130 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, negatives were developed for 60 seconds using NMD-3 which are an alkali water solution, and the rinse was carried out for 30 seconds with pure water. The threshold energy  $E_{th}$  of the quantity of radiation at this time was 17 mJ/cm<sup>2</sup>. Resolution showed the L&S pattern of 0.25-micrometer width of face by 50 mJ/cm<sup>2</sup>. moreover, peeling of a pattern -- falling -- it did not see.

as the polymerization initiator after teaching a [example 38] methacrylic-acid adamantyl monomer, an alpha chloro acrylic-acid t-butyl monomer, and an itaconic-acid-anhydride monomer by 4:2:4 and considering as the 1,4-dioxane solution of 1 mol/l -- azobisisobutironitoriru -- ten-mol% -- it added. Then, the polymerization was carried out at the temperature of 80 degrees C for about 8 hours. The methanol performed precipitation purification after polymerization termination. Consequently, a structure expression [0248]

[Formula 179]

It came out and the copolymer of the presentation ratio 58:14:28 and weight average molecular weight 13000 which are shown, and degree of dispersion 1.81 was obtained. Next, it is a structure expression [0249] as an acid generator to the polymer compounded in this way.

[Formula 180]

the triphenylsulfonium hexa FURORO antimony come out of and shown -- 15wt(s)% -- it added and considered as the cyclohexanone solution. This solution was applied on the silicon wafer with the spin coat method at 0.7-micrometer thickness, and temperature of 100 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate.

[0250] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 130 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, negatives were developed for 60 seconds using NMD-3 which are an alkali water solution, and the rinse was carried out for 30 seconds with pure water. The threshold energy  $E_{th}$  of the quantity of radiation at this time was 17 mJ/cm<sup>2</sup>. Resolution showed the L&S pattern of 0.25-micrometer width of face by 50 mJ/cm<sup>2</sup>. moreover, peeling of a pattern -- falling -- it did not see.

as the polymerization initiator after teaching a [example of comparison 21] methacrylic-acid adamantyl monomer, and an alpha chloro acrylic-acid t-butyl monomer by 1:1 and considering as the toluene solution of 5 mol/l -- azobisisobutironitoriru -- 20-mol% -- it added. Then, the polymerization was carried out at the temperature of 80 degrees C for about 8 hours. The methanol performed precipitation purification after polymerization termination. Consequently, a structure expression [0251]

[Formula 181]

It came out and the polymer of the presentation ratio 58:42 and weight average molecular weight 5100 which are shown, and degree of dispersion 1.43 was obtained. According to thermal analysis, the glass-transition temperature of this polymer was 126 degrees C. Next, it is a structure expression [0252] as an acid generator to the polymer compounded in this way.

[Formula 182]

the triphenylsulfonium hexa FURORO antimony come out of and shown -- 15wt(s)% -- it added and considered as the cyclohexanone solution. This solution was applied on the silicon wafer with the spin coat method at 0.7-micrometer thickness, and temperature of 60 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate.

[0253] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 100 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, negatives were developed for 60 seconds using NMD-3 which are an alkali water solution, and the rinse was carried out for 30 seconds with pure water. In this case, peeling of a pattern was severe and the minimum solution image pattern was a L&S pattern of 0.5-micrometer width of face.

as the polymerization initiator after teaching a [example 39] methacrylic-acid adamantyl monomer, a methacrylic-acid dimethylbenzyl monomer, and an itaconic-acid-anhydride monomer by 4:2:4 and considering as the 1,4-dioxane solution of 1 mol/l -- azobisisobutironitoriru -- ten-mol% -- it added. Then, the polymerization was carried out at the temperature of 80 degrees C for about 8 hours. The methanol performed precipitation

purification after polymerization termination. Consequently, a structure expression [0254]

[Formula 183]

It came out and the copolymer of the presentation ratio 56:11:33 and weight average molecular weight 16000 which are shown, and degree of dispersion 1.91 was obtained. Next, it is a structure expression [0255] as an acid generator to the polymer compounded in this way.

[Formula 184]

the triphenylsulfonium hexa FURORO antimony come out of and shown -- 15wt(s)% -- it added and considered as the cyclohexanone solution. This solution was applied on the silicon wafer with the spin coat method at 0.7-micrometer thickness, and temperature of 100 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate.

[0256] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 100 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, negatives were developed for 60 seconds using NMD-3 which are an alkali water solution, and the rinse was carried out for 30 seconds with pure water. The threshold energy  $E_{th}$  of the quantity of radiation at this time was 8 mJ/cm<sup>2</sup>. Resolution showed the L&S pattern of 0.275-micrometer width of face by 23 mJ/cm<sup>2</sup>. moreover, peeling of a pattern -- falling -- it did not see.

as the polymerization initiator after teaching a [example 40] methacrylic-acid adamantyl monomer, a methacrylic-acid 3-oxocyclohexyl monomer, and an itaconic-acid-anhydride monomer by 4:2:4 and considering as the 1,4-dioxane solution of 1 mol/l -- azobisisobutironitoriru -- ten-mol% -- it added. Then, the polymerization was carried out at the temperature of 80 degrees C for about 8 hours. The methanol performed precipitation purification after polymerization termination. Consequently, a structure expression [0257]

[Formula 185]

It came out and the ternary polymerization object of the presentation ratio 65:15:20 and weight average molecular weight 13200 which are shown, and degree of dispersion 1.92 was acquired. Next, it is a structure expression [0258] as an acid generator to the polymer compounded in this way.

[Formula 186]

the triphenylsulfonium hexa FURORO antimony come out of and shown -- 15wt(s)% -- it added and considered as the cyclohexanone solution. This solution was applied on the silicon wafer with the spin coat method at 0.7-micrometer thickness, and temperature of 100 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate.

[0259] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 130 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, negatives were developed for 60 seconds using NMD-3 which are an alkali water solution, and the rinse was carried out for 30 seconds with pure water. The threshold energy  $E_{th}$  of the quantity of radiation at this time was 19.2 mJ/cm<sup>2</sup>. Resolution showed the L&S pattern of 0.25-micrometer width of face by 54 mJ/cm<sup>2</sup>. moreover, peeling of a pattern -- falling -- it did not see.

as the polymerization initiator after teaching a [example of comparison 22] methacrylic-acid adamantyl monomer, and a methacrylic-acid 3-oxo-hexyl monomer by 1:1 and considering as the toluene solution of 5 mol/l -- azobisisobutironitoriru -- 20-mol% -- it added. Then, the polymerization was carried out at the temperature of 80 degrees C for about 8 hours. The methanol performed precipitation purification after polymerization termination. Consequently, a structure expression [0260]

[Formula 187]

It came out and the polymer of the presentation ratio 65:35 and weight average molecular weight 14400 which are shown, and degree of dispersion 1.53 was obtained. Next, it is a structure expression [0261] as an acid generator to the polymer compounded in this way.

[Formula 188]

the triphenylsulfonium hexa FURORO antimony come out of and shown -- 15wt(s)% -- it added and considered as the cyclohexanone solution. This solution was applied on the silicon wafer with the spin coat method at 0.7-micrometer thickness, and temperature of 60 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate.

[0262] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 100 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, negatives were developed for 60 seconds using NMD-3 which are an alkali water solution, and the rinse was carried out for 30 seconds with pure water. The threshold energy  $E_{th}$  of the quantity of radiation at this time was 60.2 mJ/cm<sup>2</sup>. Moreover, resolution showed the L&S pattern of 0.4-micrometer width of face by 208 mJ/cm<sup>2</sup>. However, peeling of a pattern was intense.

as the polymerization initiator after teaching a [example 41] methacrylic-acid adamantyl monomer, a methacrylic-acid tetrahydropyranyl monomer, and an itaconic-acid-anhydride monomer by 4:2:4 and considering as the 1,4-dioxane solution of 1 mol/l -- azobisisobutironitoriru -- ten-mol% -- it added. Then, the

polymerization was carried out at the temperature of 80 degrees C for about 8 hours. The methanol performed precipitation purification after polymerization termination. Consequently, a structure expression [0263]

[Formula 189]

It came out and the ternary polymerization object of the presentation ratio 57:14:29 and weight average molecular weight 36200 which are shown, and degree of dispersion 2.14 was acquired. Next, it is a structure expression [0264] as an acid generator to the polymer compounded in this way.

[Formula 190]

the triphenylsulfonium hexa FURORO antimony come out of and shown -- 15wt(s)% -- it added and considered as the cyclohexanone solution. This solution was applied on the silicon wafer with the spin coat method at 0.7-micrometer thickness, and temperature of 100 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate.

[0265] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 130 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, negatives were developed for 60 seconds using NMD-3 which are an alkali water solution, and the rinse was carried out for 30 seconds with pure water. The threshold energy  $E_{th}$  of the quantity of radiation at this time was 42.2 mJ/cm<sup>2</sup>. Resolution showed the L&S pattern of 0.30-micrometer width of face by 114 mJ/cm<sup>2</sup>. moreover, peeling of a pattern -- falling -- it did not see.

as the polymerization initiator after teaching a [example of comparison 23] methacrylic-acid adamantanyl monomer, and a methacrylic-acid tetrahydropyranyl monomer by 1:1 and considering as a five mols [/l. ] toluene solution -- azobisisobutironitoriru -- 20-mol% -- it added. Then, the polymerization was carried out at the temperature of 80 degrees C for about 8 hours. The methanol performed precipitation purification after polymerization termination. Consequently, a structure expression [0266]

[Formula 191]

It came out and the copolymer of the presentation ratio 58:42 and weight average molecular weight 23000 which are shown, and degree of dispersion 1.90 was obtained. Next, it is a structure expression [0267] as an acid generator to the polymer compounded in this way.

[Formula 192]

the triphenylsulfonium hexa FURORO antimony come out of and shown -- 15wt(s)% -- it added and considered as the cyclohexanone solution. This solution was applied on the silicon wafer with the spin coat method at 0.7-micrometer thickness, and temperature of 60 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate.

[0268] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 100 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, negatives were developed for 60 seconds using NMD-3 which are an alkali water solution, and the rinse was carried out for 30 seconds with pure water. However, a pattern was not able to be formed.

as the polymerization initiator after teaching a [example 42] methacrylic-acid adamantanyl monomer, a t-butoxy styrene monomer, and an itaconic-acid-anhydride monomer by 4:2:4 and considering as the 1,4-dioxane solution of 1 mol/l -- azobisisobutironitoriru -- ten-mol% -- it added. Then, the polymerization was carried out at the temperature of 80 degrees C for about 8 hours. The methanol performed precipitation purification after polymerization termination. Consequently, a structure expression [0269]

[Formula 193]

It came out and the copolymer of the presentation ratio 21:36:43 and weight average molecular weight 8200 which are shown, and degree of dispersion 1.95 was obtained. Next, it is a structure expression [0270] as an acid generator to the polymer compounded in this way.

[Formula 194]

the triphenylsulfonium hexa FURORO antimony come out of and shown -- 15wt(s)% -- it added and considered as the cyclohexanone solution. This solution was applied on the silicon wafer with the spin coat method at 0.7-micrometer thickness, and temperature of 100 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate.

[0271] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 130 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, negatives were developed for 60 seconds using NMD-3 which are an alkali water solution, and the rinse was carried out for 30 seconds with pure water. this time -- peeling of a pattern -- falling -- it did not see.

as the polymerization initiator after teaching a [example 43] methacrylic-acid adamantanyl monomer, a t-BOC styrene monomer, and an itaconic-acid-anhydride monomer by 4:2:4 and considering as the 1,4-dioxane solution of 1 mol/l -- azobisisobutironitoriru -- ten-mol% -- it added. Then, the polymerization was carried out at the temperature of 80 degrees C for about 8 hours. The methanol performed precipitation purification after polymerization termination. Consequently, a structure expression [0272]

[Formula 195]

It came out and the copolymer of the presentation ratio 21:36:43 and weight average molecular weight 8200 which are shown, and degree of dispersion 1.95 was obtained. Next, it is a structure expression [0273] as an acid generator to the polymer compounded in this way.

[Formula 196]

the triphenylsulfonium hexa FURORO antimony come out of and shown -- 15wt(s)% -- it added and considered as the cyclohexanone solution. This solution was applied on the silicon wafer with the spin coat method at 0.7-micrometer thickness, and temperature of 100 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate.

[0274] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 130 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, negatives were developed for 60 seconds using NMD-3 which are an alkali water solution, and the rinse was carried out for 30 seconds with pure water. this time -- peeling of a pattern -- falling -- it did not see.

a [example 44] itaconic-acid-anhydride monomer and a di-t-isobutyl itaconate monomer -- 2:3 -- teaching -- as a polymerization initiator -- dimethyl 2 and 2-azo iso screw butyrate -- 20-mol% -- it added. Then, the bulk polymerization was carried out at the temperature of 80 degrees C for about 3 hours. The methanol performed precipitation purification after polymerization termination. Consequently, a structure expression [0275]

[Formula 197]

It came out and the copolymer of the presentation ratio 23:77 and weight average molecular weight 6357 which are shown, and degree of dispersion 2.34 was obtained. Next, it is a structure expression [0276] as an acid generator to the polymer compounded in this way.

[Formula 198]

the triphenylsulfonium hexa FURORO antimony come out of and shown -- 15wt(s)% -- it added and considered as the cyclohexanone solution. This solution was applied on the silicon wafer with the spin coat method at 0.7-micrometer thickness, and temperature of 60 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate.

[0277] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 100 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, negatives were developed for 60 seconds using NMD-3 which are an alkali water solution, and the rinse was carried out for 30 seconds with pure water. The threshold energy  $E_{th}$  of the quantity of radiation at this time was 12.6 mJ/cm<sup>2</sup>. Resolution showed the L&S pattern of 0.3-micrometer width of face by 38 mJ/cm<sup>2</sup>. moreover, peeling of a pattern -- falling -- it did not see.

a [example 45] itaconic-acid-anhydride monomer and a 2-t-butyl fumarate monomer -- 2:3 -- teaching -- as a polymerization initiator -- dimethyl 2 and 2-azo iso screw butyrate -- 20-mol% -- it added. Then, the bulk polymerization was carried out at the temperature of 80 degrees C for about 3 hours. The methanol performed precipitation purification after polymerization termination. Consequently, a structure expression [0278]

[Formula 199]

It came out and the copolymer of the presentation ratio 23:77 and weight average molecular weight 6357 which are shown, and degree of dispersion 2.34 was obtained. Next, it is a structure expression [0279] as an acid generator to the polymer compounded in this way.

[Formula 200]

the triphenylsulfonium hexa FURORO antimony come out of and shown -- 15wt(s)% -- it added and considered as the cyclohexanone solution. This solution was applied on the silicon wafer with the spin coat method at 0.7-micrometer thickness, and temperature of 60 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate.

[0280] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 100 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, negatives were developed for 60 seconds using NMD-3 which are an alkali water solution, and the rinse was carried out for 30 seconds with pure water. The threshold energy  $E_{th}$  of the quantity of radiation at this time was 12.6 mJ/cm<sup>2</sup>. Resolution showed the L&S pattern of 0.3-micrometer width of face by 38 mJ/cm<sup>2</sup>. moreover, peeling of a pattern -- falling -- it did not see.

The [example 46] methacrylonitrile monomer, the t-butyl methacrylate monomer, and the itaconic-acid-anhydride monomer were taught by 4:2:4, the 1,4-dioxane solution of 5 mol/l, and the one-mol % of polymerization initiator azobisisobutyronitrile were added, and the polymerization was carried out at the temperature of 80 degrees C for about 8 hours. Precipitation purification was performed by n-hexane after polymerization termination. Consequently, a structure expression [0281]

[Formula 201]

It came out and the ternary polymerization object of the presentation ratio 41:21:38 and weight average molecular weight 26400 which are shown, and degree of dispersion 1.87 was acquired. Next, this polymer is used as a 13wt(s)% cyclohexanone solution, and it is a structure expression [0282] as an acid generator to this



solution.

[Formula 202]

the triphenylsulfonium hexa FURORO antimony come out of and shown -- a polymer -- receiving -- 15wt(s)% -- it added and considered as the resist solution. After applying this solution on a silicon wafer with a spin coat method, temperature of 100 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate, and the thin film of 0.7-micrometer thickness was formed.

[0283] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 100 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, negatives were developed for 60 seconds in 2.38% of TMAH water solution. Consequently, the L&S pattern of 0.3-micrometer width of face was resolved by quantity-of-radiation 41 mJ/cm<sup>2</sup>.

The [example of comparison 24] methacrylonitrile monomer and the t-butyl methacrylate monomer were taught by 1:1, the 1,4-dioxane solution of 5 mol/l, and the one-mol % of polymerization initiator azobisisobutironitoriru were added, and the polymerization was carried out at the temperature of 80 degrees C for about 8 hours. The mixed solution (methanol: water =2:1) of a methanol and water performed precipitation purification after polymerization termination. Consequently, a structure expression [0284]

[Formula 203]

It came out and the copolymer of the presentation ratio 41:59 and weight average molecular weight 16400 which are shown, and degree of dispersion 1.77 was obtained. Next, this polymer is used as a 13wt(s)% cyclohexanone solution, and it considers as an acid generator at this solution, and is a structure expression [0285].

[Formula 204]

the triphenylsulfonium hexa FURORO antimony come out of and shown -- a polymer -- receiving -- 15wt(s)% -- it added and considered as the resist solution. After applying this solution on a silicon wafer with a spin coat method, temperature of 100 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate, and the thin film of 0.7-micrometer thickness was formed.

[0286] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 100 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, negatives were developed for 60 seconds in 2.38% of TMAH water solution. Consequently, although the L&S pattern of 0.3-micrometer width of face was resolvable by quantity-of-radiation 70 mJ/cm<sup>2</sup>, sensibility fell compared with the case (example 19 of a comparison) where there is no methacrylonitrile.

as the polymerization initiator after teaching a [example 47] alpha cyano methyl-acrylate monomer, an acrylic-acid t-butyl monomer, and an itaconic-acid-anhydride monomer by 4:2:4 and considering as the 1,4-dioxane solution of 1 mol/l -- azobisisobutironitoriru -- ten-mol% -- it added. Then, the polymerization was carried out at the temperature of 80 degrees C for about 8 hours. The methanol performed precipitation purification after polymerization termination. Consequently, a structure expression [0287]

[Formula 205]

It came out and the copolymer of the presentation ratio 58:14:28 and weight average molecular weight 13000 which are shown, and degree of dispersion 1.81 was obtained. Next, it is a structure expression [0288] as an acid generator to the polymer compounded in this way.

[Formula 206]

the triphenylsulfonium hexa FURORO antimony come out of and shown -- 15wt(s)% -- it added and considered as the cyclohexanone solution. This solution was applied on the silicon wafer with the spin coat method at 0.7-micrometer thickness, and temperature of 100 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate.

[0289] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 130 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, negatives were developed for 60 seconds using NMD-3 which are an alkali water solution, and the rinse was carried out for 30 seconds with pure water. The threshold energy Eth of the quantity of radiation at this time was 17 mJ/cm<sup>2</sup>. Resolution showed the L&S pattern of 0.25-micrometer width of face by 50 mJ/cm<sup>2</sup>. moreover, peeling of a pattern -- falling -- it did not see.

as the polymerization initiator after teaching a [example 48] methacrylic-acid adamantyl monomer, a methacrylic-acid t-amyl monomer, and an itaconic-acid-anhydride monomer by 4:2:4 and considering as the 1,4-dioxane solution of 1 mol/l -- azobisisobutironitoriru -- ten-mol% -- it added. Then, the polymerization was carried out at the temperature of 80 degrees C for about 8 hours. The methanol performed precipitation purification after polymerization termination. Consequently, a structure expression [0290]

[Formula 207]

It came out and the copolymer of the presentation ratio 58:14:28 and weight average molecular weight 13000 which are shown, and degree of dispersion 1.81 was obtained. Next, it is a structure expression [0291] as an acid generator to the polymer compounded in this way.

[Formula 208]



the triphenylsulfonium hexa FURORO antimony come out of and shown -- 15wt(s)% -- it added and considered as the cyclohexanone solution. This solution was applied on the silicon wafer with the spin coat method at 0.7-micrometer thickness, and temperature of 100 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate.

[0292] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 130 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, negatives were developed for 60 seconds using NMD-3 which are an alkali water solution, and the rinse was carried out for 30 seconds with pure water. The threshold energy  $E_{th}$  of the quantity of radiation at this time was 17 mJ/cm<sup>2</sup>. Resolution showed the L&S pattern of 0.25-micrometer width of face by 50 mJ/cm<sup>2</sup>. moreover, peeling of a pattern -- falling -- it did not see.

[Example 49] structure expression [0293]

[Formula 209]

It came out, the copolymer of methacrylic-acid 3-oxocyclohexyl which is shown and which consists of a presentation ratio 50:50, and methacrylic-acid adamantyl was used as the 15wt(s)% cyclohexanone solution, and triphenylsulfonium hexa FURORO antimony was used as the 2wt(s)%, in addition resist solution to the polymer into this solution as an acid generator.

[0294] Next, on Si wafer which gave the adhesion promoter coat, this solution was applied with the spin coat method, temperature of 100 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate, and the resist thin film of 0.7-micrometer thickness was formed. The spin coat of the solution which made t-butyl cyclohexane dissolve polyolefin resin by 5wt(s)% concentration on this wafer was carried out, and on the hot plate, and 100 degrees C of protective coats of 0.2-micrometer thickness were formed. [ for 100 seconds ]

[0295] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 100 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, the spin coat of the cyclohexane was carried out on the wafer, and the protective coat was exfoliated. Then, negatives were developed by being immersed in 2.38% of TMAH water solution for 60 seconds. Consequently, the L&S pattern of 0.45-micrometer width of face was resolved by quantity-of-radiation 210 mJ/cm<sup>2</sup>.

[Example of comparison 25] structure expression [0296]

[Formula 210]

It came out, the copolymer of methacrylic-acid 3-oxocyclohexyl which is shown and which consists of a presentation ratio 50:50, and methacrylic-acid adamantyl was used as the 15wt(s)% cyclohexanone solution, and triphenylsulfonium hexa FURORO antimony was used as the 2wt(s)%, in addition resist solution to the polymer into this solution as an acid generator.

[0297] Next, on Si wafer which gave the adhesion promoter coat, this solution was applied with the spin coat method, temperature of 100 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate, and the resist thin film of 0.7-micrometer thickness was formed. When the spin coat of the solution which made the heptane dissolve polyolefin resin by 5wt(s)% concentration on this wafer was carried out, on the wafer side, a solution did not spread in homogeneity and was not able to apply a protective coat.

[Example of comparison 26] structure expression [0298]

[Formula 211]

It came out and the polymethacrylic acid adamantyl shown was used as the 15wt(s)% cyclohexanone solution. Next, on Si wafer which gave the adhesion promoter coat, this solution was applied with the spin coat method, temperature of 100 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate, and the resist thin film of 0.7-micrometer thickness was formed.

[0299] When the spin coat of the solution which made t-butyl cyclohexane dissolve polyolefin resin by 5wt(s)% concentration on this wafer is carried out, the thin film of polymethacrylic acid adamantyl has dissolved.

[Example of comparison 27] structure expression [0300]

[Formula 212]

It came out, the copolymer of methacrylic-acid 3-oxocyclohexyl which is shown and which consists of a presentation ratio 50:50, and methacrylic-acid adamantyl was used as the 15wt(s)% cyclohexanone solution, and triphenylsulfonium hexa FURORO antimony was used as the 2wt(s)%, in addition resist solution to the polymer into this solution as an acid generator.

[0301] Next, on Si wafer which gave the adhesion promoter coat, this solution was applied with the spin coat method, temperature of 100 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate, and the resist thin film of 0.7-micrometer thickness was formed. After exposing by the KrF excimer stepper, without applying a protective coat on this wafer, the temperature of 150 degrees C and PEB for 60 seconds were performed.

[0302] Then, negatives were developed in 2.38% of TMAH (tetramethyl ammonium hydroxide) water solution. Consequently, the insolubilization layer occurred on the resist front face, and a pattern was not able to be resolved by quantity-of-radiation 300 mJ/cm<sup>2</sup>, either.

[Example 50] structure expression [0303]

[Formula 213]

It came out, the copolymer of methacrylic-acid 3-oxocyclohexyl which is shown and which consists of a presentation ratio 45:55, and acrylic-acid adamanthyl was used as the 15wt(s)% cyclohexanone solution, and triphenylsulfonium hexa FURORO antimony was used as the 2wt(s)%, in addition resist solution to the polymer into this solution as an acid generator.

[0304] Next, on Si wafer which gave the adhesion promoter coat, this solution was applied with the spin coat method, temperature of 100 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate, and the resist thin film of 0.7-micrometer thickness was formed. On this wafer, it is a structure expression [0305].

[Formula 214]

It came out and the spin coat of 1 shown and the solution made to dissolve polyolefin resin in 5-cyclo OKUTAJIEN by 5wt(s)% concentration was carried out, and on the hot plate, and 100 degrees C of protective coats of 0.2-micrometer thickness were formed. [ for 100 seconds ] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 150 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, the spin coat of the cyclohexane was carried out on the wafer, and the protective coat was exfoliated.

[0306] Then, negatives were developed by being immersed in the solution which mixed isopropyl alcohol with 2.38% of TMAH water solution by the weight ratio 8:1 for 60 seconds. Consequently, the L&S pattern of 0.275-micrometer width of face was resolved by quantity-of-radiation 70 mJ/cm<sup>2</sup>.

[Example of comparison 28] structure expression [0307]

[Formula 215]

It came out, the copolymer of methacrylic-acid 3-oxocyclohexyl which is shown and which consists of a presentation ratio 45:55, and acrylic-acid adamanthyl was used as the 15wt(s)% cyclohexanone solution, and triphenylsulfonium hexa FURORO antimony was used as the 2wt(s)%, in addition resist solution to the polymer into this solution as an acid generator.

[0308] Next, on Si wafer which gave the adhesion promoter coat, this solution was applied with the spin coat method, temperature of 100 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate, and the resist thin film of 0.7-micrometer thickness was formed. After exposing by the KrF excimer stepper, without applying a protective coat on this wafer, the temperature of 150 degrees C and PEB for 60 seconds were performed.

[0309] Then, negatives were developed by being immersed in the solution which mixed isopropyl alcohol with 2.38% of TMAH water solution by the weight ratio 8:1 for 60 seconds. Consequently, even if raised to quantity-of-radiation 100 mJ/cm<sup>2</sup>, only the L&S pattern of 0.35-micrometer width of face was resolvable.

[Example 51] structure expression [0310]

[Formula 216]

It came out, the copolymer of methacrylic-acid 3-oxocyclohexyl which is shown and which consists of a presentation ratio 45:55, and methacrylic-acid dimethyl adamanthyl was used as the 15wt(s)% cyclohexanone solution, and triphenylsulfonium hexa FURORO antimony was used as the 5wt(s)%, in addition resist solution to the polymer into this solution as an acid generator.

[0311] Next, on Si wafer which gave the adhesion promoter coat, this solution was applied with the spin coat method, temperature of 100 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate, and the resist thin film of 0.7-micrometer thickness was formed. On this wafer, it is a structure expression [0312].

[Formula 217]

The spin coat of the solution which came out and was made to dissolve polydien resin in the limonene shown by 5wt(s)% concentration was carried out, and on the hot plate, and 100 degrees C of protective coats of 0.2-micrometer thickness were formed. [ for 100 seconds ] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 150 degrees C and PEB for 60 seconds were performed.

Then, the spin coat of the cyclohexane was carried out on the wafer, and the protective coat was exfoliated.

[0313] Then, negatives were developed by being immersed in the solution which mixed isopropyl alcohol with 2.38% of TMAH water solution by the weight ratio 3:1 for 60 seconds. Consequently, the L&S pattern of 0.25-micrometer width of face was resolved by quantity-of-radiation 18 mJ/cm<sup>2</sup>.

[Example of comparison 29] structure expression [0314]

[Formula 218]

It came out, the copolymer of methacrylic-acid 3-oxocyclohexyl which is shown and which consists of a presentation ratio 45:55, and methacrylic-acid dimethyl adamanthyl was used as the 15wt(s)% cyclohexanone solution, and triphenylsulfonium hexa FURORO antimony was used as the 5wt(s)%, in addition resist solution to the polymer into this solution as an acid generator.

[0315] Next, on Si wafer which gave the adhesion promoter coat, this solution was applied with the spin coat method, temperature of 100 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate, and the

resist thin film of 0.7-micrometer thickness was formed. After exposing by the KrF excimer stepper, without applying a protective coat on this wafer, the temperature of 150 degrees C and PEB for 60 seconds were performed.

[0316] Then, negatives were developed by being immersed in the solution which mixed isopropyl alcohol with 2.38% of TMAH water solution by the weight ratio 3:1 for 60 seconds. Consequently, although the L&S pattern of 0.25-micrometer width of face was resolvable by quantity-of-radiation 18 mJ/cm<sup>2</sup>, the Rhine pattern far thinner than a desired pattern was formed.

[Example 52] structure expression [0317]

[Formula 219]

It came out, the ternary polymerization object of the t-butyl methacrylate which is shown and which consists of a presentation ratio 40:40:20, acrylic-acid adamanthyl, and a methacrylic acid was used as the 15wt(s)% cyclohexanone solution, and triphenylsulfonium hexa FURORO antimony was used as the 2wt(s)%, in addition resist solution to the polymer into this solution as an acid generator.

[0318] Next, on Si wafer which gave the adhesion promoter coat, this solution was applied with the spin coat method, temperature of 100 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate, and the resist thin film of 0.7-micrometer thickness was formed. On this wafer, the spin coat of the solution made to dissolve polyolefin resin in p-cymene by 5wt(s)% concentration was carried out, and on the hot plate, and 100 degrees C of protective coats of 0.2-micrometer thickness were formed. [ for 100 seconds ]

[0319] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 150 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, the spin coat of the cyclohexane was carried out on the wafer, and the protective coat was exfoliated. Then, negatives were developed by being immersed in 2.38% of TMAH water solution for 60 seconds. Consequently, the L&S pattern of 0.3-micrometer width of face was resolved by quantity-of-radiation 35 mJ/cm<sup>2</sup>.

[Example of comparison 30] structure expression [0320]

[Formula 220]

It came out, the copolymer of the t-butyl methacrylate which is shown and which consists of a presentation ratio 50:50, and acrylic-acid adamanthyl was used as the 15wt(s)% cyclohexanone solution, and triphenylsulfonium hexa FURORO antimony was used as the 2wt(s)%, in addition resist solution to the polymer into this solution as an acid generator.

[0321] Next, on Si wafer which gave the adhesion promoter coat, this solution was applied with the spin coat method, temperature of 100 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate, and the resist thin film of 0.7-micrometer thickness was formed. When the spin coat of the solution which made p-cymene dissolve polyolefin resin by 5wt(s)% concentration on this wafer is carried out, the resist thin film has dissolved.

[Example of comparison 31] structure expression [0322]

[Formula 221]

It came out, the ternary polymerization object of the t-butyl methacrylate which is shown and which consists of a presentation ratio 40:40:20, acrylic-acid adamanthyl, and a methacrylic acid was used as the 15wt(s)% cyclohexanone solution, and triphenylsulfonium hexa FURORO antimony was used as the 2wt(s)%, in addition resist solution to the polymer into this solution as an acid generator.

[0323] Next, on Si wafer which gave the adhesion promoter coat, this solution was applied with the spin coat method, temperature of 100 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate, and the resist thin film of 0.7-micrometer thickness was formed. When the spin coat of the solution which made the xylene dissolve polyolefin resin by 5wt(s)% concentration on this wafer is carried out, the resist thin film has dissolved.

[Example 53] structure expression [0324]

[Formula 222]

It came out, the ternary polymerization object of the t-butyl methacrylate which is shown and which consists of a presentation ratio 30:40:30, methacrylic-acid NORUBONIRU, and methacrylic-acid hydroxyethyl was used as the 15wt(s)% cyclohexanone solution, and triphenylsulfonium hexa FURORO antimony was used as the 5wt(s)%, in addition resist solution to the polymer into this solution as an acid generator.

[0325] Next, on Si wafer which gave the adhesion promoter coat, this solution was applied with the spin coat method, temperature of 100 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate, and the resist thin film of 0.7-micrometer thickness was formed. On this wafer, it is a structure expression [0326].

[Formula 223]

The spin coat of the solution which came out and was made to dissolve polydien resin in 1-decene shown by 5wt(s)% concentration was carried out, and on the hot plate, and 100 degrees C of protective coats of 0.2-micrometer thickness were formed. [ for 100 seconds ] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 150 degrees C and PEB for 60 seconds were performed.

Then, the spin coat of the cyclohexane was carried out on the wafer, and the protective coat was exfoliated. [0327] Then, negatives were developed by being immersed in 2.38% of TMAH water solution for 60 seconds. Consequently, the L&S pattern of 0.3-micrometer width of face was resolved by quantity-of-radiation 40 mJ/cm<sup>2</sup>.

[Example of comparison 32] structure expression [0328]

[Formula 224]

It came out, the copolymer of the t-butyl methacrylate which is shown and which consists of a presentation ratio 45:55, and methacrylic-acid NORUBONIRU was used as the 15wt(s)% cyclohexanone solution, and triphenylsulfonium hexa FURORO antimony was used as the 2wt(s)%, in addition resist solution to the polymer into this solution as an acid generator.

[0329] Next, on Si wafer which gave the adhesion promoter coat, this solution was applied with the spin coat method, temperature of 100 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate, and the resist thin film of 0.7-micrometer thickness was formed. On this wafer, it is a structure expression [0330].

[Formula 225]

When the spin coat of the solution which came out and was made to dissolve polydien resin in 1-decene shown by 5wt(s)% concentration is carried out, the resist thin film has dissolved.

[Example of comparison 33] structure expression [0331]

[Formula 226]

It came out, the ternary polymerization object of the t-butyl methacrylate which is shown and which consists of a presentation ratio 30:40:30, methacrylic-acid NORUBONIRU, and methacrylic-acid hydroxyethyl was used as the 15wt(s)% cyclohexanone solution, and triphenylsulfonium hexa FURORO antimony was used as the 5wt(s)%, in addition resist solution to the polymer into this solution as an acid generator.

[0332] Next, on Si wafer which gave the adhesion promoter coat, this solution was applied with the spin coat method, temperature of 100 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate, and the resist thin film of 0.7-micrometer thickness was formed. After exposing by the KrF excimer stepper, without applying a protective coat on this wafer, the temperature of 150 degrees C and PEB for 60 seconds were performed.

[0333] Then, negatives were developed by being immersed in 2.38% of TMAH water solution for 60 seconds. Consequently, the insolubilization layer occurred on the resist front face, and a pattern was not able to be resolved.

[Example 54] structure expression [0334]

[Formula 227]

the ternary polymerization object of the methacrylic-acid adamanthyl which comes out and consists of a presentation ratio 58:14:28 shown, acrylic-acid t-butyl, and itaconic acid anhydride -- as an acid generator -- triphenylsulfonium hexa FURORO antimony -- 15wt(s)% -- it added and considered as the cyclohexanone solution. This solution was applied on the silicon wafer with the spin coat method at 0.7-micrometer thickness, and temperature of 100 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate.

[0335] It is a structure expression [0336] on this wafer.

[Formula 228]

The spin coat of the solution which came out and was made to dissolve polyolefin resin in t-butyl cyclohexane shown by 5wt(s)% concentration was carried out, and on the hot plate, and 100 degrees C of protective coats of 0.2-micrometer thickness were formed. [ for 100 seconds ] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 100 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, the spin coat of the cyclohexane was carried out on the wafer, and the protective coat was exfoliated.

[0337] Then, negatives were developed for 60 seconds using NMD-3 which are an alkali water solution, and the rinse was carried out for 30 seconds with pure water. The threshold energy Eth of the quantity of radiation at this time was 13 mJ/cm<sup>2</sup>. Moreover, the resolution which can form the L&S pattern of 0.25-micrometer width of face by 41 mJ/cm<sup>2</sup> was acquired.

[Example of comparison 34] structure expression [0338]

[Formula 229]

the copolymer of the methacrylic-acid adamanthyl which comes out and consists of a presentation ratio 58:42 shown, and acrylic-acid t-butyl -- as an acid generator -- triphenylsulfonium hexa FURORO antimony -- 15wt(s)% -- it added and considered as the cyclohexanone solution. This solution was applied on the silicon wafer with the spin coat method at 0.7-micrometer thickness, and temperature of 100 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate.

[0339] It is a structure expression [0340] on this wafer.

[Formula 230]

When the spin coat of the solution which came out and was made to dissolve polyolefin resin in t-butyl

cyclohexane shown by 5wt(s)% concentration is carried out, the resist thin film has become cloudy.

[Example of comparison 35] structure expression [0341]

[Formula 231]

the ternary polymerization object of the methacrylic-acid adamantyl which comes out and consists of a presentation ratio 58:14:28 shown, acrylic-acid t-butyl, and itaconic acid anhydride -- as an acid generator -- triphenylsulfonium hexa FURORO antimony -- 15wt(s)% -- it added and considered as the cyclohexanone solution. This solution was applied on the silicon wafer with the spin coat method at 0.7-micrometer thickness, and temperature of 100 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate.

[0342] When the spin coat of the solution which made the xylene dissolve polyolefin resin by 5wt(s)% concentration on this wafer is carried out, the resist thin film has dissolved. In addition, as a spreading solvent, even if it used toluene and ethylbenzene instead of the xylene, the resist thin film dissolved similarly.

[Example 55] structure expression [0343]

[Formula 232]

the ternary polymerization object of the methacrylic-acid adamantyl which comes out and consists of a presentation ratio 58:14:28 shown, acrylic-acid t-butyl, and itaconic acid anhydride -- as an acid generator -- triphenylsulfonium hexa FURORO antimony -- 15wt(s)% -- it added and considered as the cyclohexanone solution. This solution was applied on the silicon wafer with the spin coat method at 0.7-micrometer thickness, and temperature of 100 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate.

[0344] It is a structure expression [0345] on this wafer.

[Formula 233]

The spin coat of the solution which came out and was made to dissolve polyolefin resin in the limonene shown by 5wt(s)% concentration was carried out, and on the hot plate, and 100 degrees C of protective coats of 0.2-micrometer thickness were formed. [ for 100 seconds ] In this way, after exposing the resist film on the obtained wafer by the KrF excimer stepper, the temperature of 100 degrees C and PEB for 60 seconds were performed. Then, the spin coat of the cyclohexane was carried out on the wafer, and the protective coat was exfoliated.

[0346] Then, negatives were developed for 60 seconds using NMD-3 which are an alkali water solution, and the rinse was carried out for 30 seconds with pure water. The threshold energy  $E_{th}$  of the quantity of radiation at this time was 13 mJ/cm<sup>2</sup>. Moreover, the resolution which can form the L&S pattern of 0.25-micrometer width of face by 41 mJ/cm<sup>2</sup> was acquired. In addition, it is a structure expression [0347] as a spreading solvent instead of a limonene.

[Formula 234]

1 come out of and shown, 5-cyclo-octadiene, or a structure expression [0348]

[Formula 235]

The same resolution was acquired, even if it came out and used 1-decene shown as a protective coat.

[Example of comparison 36] structure expression [0349]

[Formula 236]

the ternary polymerization object of the methacrylic-acid adamantyl which comes out and consists of a presentation ratio 58:14:28 shown, acrylic-acid t-butyl, and itaconic acid anhydride -- as an acid generator -- triphenylsulfonium hexa FURORO antimony -- 15wt(s)% -- it added and considered as the cyclohexanone solution. This solution was applied on the silicon wafer with the spin coat method at 0.7-micrometer thickness, and temperature of 100 degrees C and prebaking for 100 seconds were performed on the hot plate.

[0350] On this wafer, when the spin coat of the solution made to dissolve polyolefin resin in a methylcyclohexane by 5wt(s)% concentration was carried out, a solution did not spread in homogeneity on the wafer side, and was not able to apply a protective coat.

[0351]

[Effect of the Invention] According to this invention as mentioned above, radiation sensitive material is a general formula [0352].

[Formula 237]

R1 which is an alpha position by coming out and consisting of a copolymer shown and matter which produces an acid by radiation irradiation, and R2 In order that the hardness may decrease while the hydrophobicity of a copolymer becomes small since either is a hydrophobic weak proton with small and magnitude, the increase of familiarity with a developer and diffusion of the proton acid which is a catalyst while becoming easy to permeate also become easy, and many carboxylic acids which are alkali fusibility generate. Therefore, development becomes easy and the patterning property by which sensibility was improved and stabilized can be acquired.

[0353] Moreover, radiation sensitive material is a general formula [0354].

[Formula 238]

Since the effective carboxylic acid as a hydrophilic radical is introduced into the polymer by coming out and consisting of a copolymer shown and matter which produces an acid by radiation irradiation, high sensitivity-ization is attained and the stable patterning property can be acquired. Especially, radiation sensitive material is a

general formula [0355].

[Formula 239]

Since the hydrophobic, strong adamantyl radical is included in the copolymer by consisting of a copolymer including the unit structure which comes out and produces an alkali fusibility radical with the methacrylic acid or acrylic acid shown, and an acid, and matter which produces an acid by radiation irradiation, the effectiveness of the carboxylic acid being introduced into the polymer as a hydrophilic radical is large, and high-sensitivity-izing and the stable patterning property can be realized.

[0356] Moreover, radiation sensitive material is a general formula [0357].

[Formula 240]

Since methacrylic-acid hydroxyethyl is introduced into the polymer as a hydrophilic radical by consisting of a polymer which consists of unit structure which comes out and produces an alkali fusibility radical with the methacrylic-acid hydroxyethyl and the acid which are shown, and matter which produces an acid by radiation irradiation, the hydrophilic property of a polymer becomes easy to get used as increase and a developer, osmosis becomes easy, and solubility increases.

[0358] Moreover, radiation sensitive material is a general formula [0359].

[Formula 241]

Since the hydrophobic, strong adamantyl radical is included in the copolymer by coming out and consisting of a Sankyo polymer shown and matter which produces an acid by radiation irradiation, the effectiveness of methacrylic-acid hydroxyethyl being introduced into the polymer as a hydrophilic radical is large, and high-sensitivity-izing and the stable patterning property can be realized.

[0360] Moreover, radiation sensitive material is a general formula [0361].

[Formula 242]

By consisting of a copolymer which comes out and includes the unit structure shown and the unit structure which produces an alkali fusibility radical with an acid, and matter which produces an acid by radiation irradiation, it is a general formula [0362].

[Formula 243]

Since it comes out and the unit structure shown is introduced, the number of the sensitization radicals per unit structure increases, and improvement in sensibility and the stable patterning property can be realized. Moreover, radiation sensitive material is a general formula [0363].

[Formula 244]

By coming out and consisting of a copolymer shown and matter which produces an acid by radiation irradiation, it is a general formula [0364].

[Formula 245]

Since it comes out and the unit structure shown is introduced, the number of the sensitization radicals per unit structure increases, and improvement in sensibility and the stable patterning property can be realized. Moreover, radiation sensitive material is a general formula [0365].

[Formula 246]

By consisting of a polymer which comes out and includes the unit structure shown and the unit structure which produces an alkali fusibility radical with an acid, and matter which produces an acid by radiation irradiation, it is a general formula [0366].

[Formula 247]

Since it comes out and the unit structure shown is introduced, the number of the sensitization radicals per unit structure increases, and improvement in sensibility and the stable patterning property can be realized. Moreover, radiation sensitive material is a general formula [0367].

[Formula 248]

By coming out and consisting of a copolymer shown and matter which produces an acid by radiation irradiation, it is a general formula [0368].

[Formula 249]

Since it comes out and the unit structure shown is introduced, the number of the sensitization radicals per unit structure increases, and improvement in sensibility and the stable patterning property can be realized. Moreover, radiation sensitive material is a general formula [0369].

[Formula 250]

Since the strong polar nitrile group is introduced by consisting of a polymer including the unit structure which comes out and produces an alkali fusibility radical with the unit structure and the acid which are shown, and matter which produces an acid by radiation irradiation, adhesion is improved and the stable patterning property can be acquired.

[0370] Moreover, a general formula [0371]

[Formula 251]

The radiation sensitive material which comes out and consists of a polymer containing the hydrophilic radical and

the hydrophobic, strong radical (for example, adamantyl, norbornyl, cyclohexyl) which are shown, and matter which produces an acid by radiation irradiation, and a general formula [0372]

[Formula 252]

Or [0373]

[Formula 253]

To the copolymer containing the hydrophilic radical shown by <TXF FR=0001 HE=015 WI=080 LX=0200 LY=0850>, it is a general formula [0374].

[Formula 254]

Or [0375]

[Formula 255]

Since the radiation sensitive material which comes out and comes to add the hydrophobic, strong compound shown can attain high sensitivity only by the hydrophobic, strong radical having inhibited deactivation by the contaminations in the environment from exposure to BEKU (amine etc.), and a sensitization radical changing to the hydrophilic radical of little alkali fusibility, it can perform stable patterning of the resist containing an especially hydrophobic, strong radical.

[0376] Moreover, a general formula [0377]

[Formula 256]

The resist excellent in adhesion can be formed by using the radiation sensitive material which consists of a copolymer which has a polymer including the unit structure which comes out and produces an alkali fusibility radical with the itaconic acid anhydride and the acid which are shown as unit structure, and matter which produces an acid by radiation irradiation. That is, the adhesion with a substrate improves remarkably for a polarity with strong itaconic acid anhydride.

[0378] Especially installation of such an alkali fusibility radical has the remarkable effectiveness of improving the omission nature of a pattern, in the resist which used the alicycle group as the base, and a patterning property can be made good. In addition, as concrete structure of the copolymer containing itaconic acid anhydride, it is a general formula [0379].

[Formula 257]

General formula [0380]

[Formula 258]

General formula [0381]

[Formula 259]

General formula [0382]

[Formula 260]

There is \*\*. Moreover, by forming a resist using the above-mentioned radiation sensitive material, and performing spreading of a up to [ the processed substrate of this resist ], prebaking, exposure, postbake, development, etc., it is stabilized and a detailed pattern can be formed.

[0383] Moreover, since solubility increases remarkably and the solubility difference of the surface section and the interior becomes small by using an organic alkali water solution and the mixed liquor of isopropyl alcohol for a developer, stable patterning becomes possible. Thus, in the lithography which makes excimer laser the source of exposure, radiation sensitive material with little peeling and the pattern formation approach using the radiation sensitive material can be offered not only by the outstanding transparency and etching resistance but by high sensitivity, and it can greatly contribute to the formation by which the highly precise pattern was stabilized.

[0384] Moreover, since the polymer containing an ingredient with acrylic ester structure or methacrylic ester structure including an alicycle group and an ingredient with the methacrylic ester structure which has a polar high unit in the acrylic ester structure which has a polar high unit in the ester section, or the ester section becomes high about the polarity of a base polymer, it can soften the very strong hydrophobicity by the alicycle group. Consequently, since a polar difference arises between the protective coats of a hydrocarbon system, a protective coat can be applied, without dissolving the resist film. Therefore, thereby, the pattern of desired size can be formed.

[0385] Moreover, in the resist containing itaconic acid anhydride, in spite of including a hydrophobic, strong hydrocarbon group for a polarity with strong itaconic acid anhydride, it is possible to apply on a resist the hydrocarbon system polymer which was conventionally impossible as a protective coat. By forming such a protective coat on a resist, PED (Post Exposure Delay) which is a problem peculiar to a chemistry magnification mold resist can be prevented.

[0386] Moreover, a protective coat can be more certainly applied by using the solvent of a hydrocarbon system with big molecular weight as a spreading solvent of a protective coat.

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-234511

(43) 公開日 平成7年(1995)9月5日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/039	5 0 1			
7/004	5 0 3			
7/029				
		7352-4M	H 0 1 L 21/ 30	5 0 2 R
		7352-4M		5 6 1
審査請求 未請求 請求項の数39 O L (全 68 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平6-276597

(22) 出願日 平成6年(1994)11月10日

(31) 優先権主張番号 特願平5-337434

(32) 優先日 平5(1993)12月28日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

(72) 発明者 武智 敏

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(72) 発明者 高橋 真

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(72) 発明者 開元 裕子

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(74) 代理人 弁理士 北野 好人

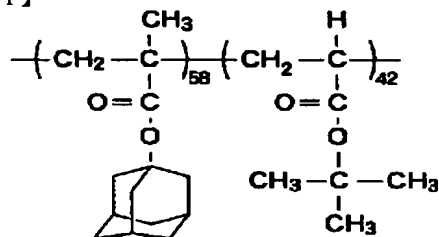
## (54) 【発明の名称】 放射線感光材料及びパターン形成方法

## (57) 【要約】

【目的】本発明は、エキシマレーザを露光源とするリソグラフィにおいて使用する、優れた透明性及びエッチング耐性のみならず、高感度で、剥がれの少ない放射線感光材料及びその放射線感光材料を用いたパターン形成方法を提供する。

【構成】メタクリル酸アダマンチルモノマとアクリル酸t-ブチルモノマとを1:1で仕込み、重合開始剤としてAIBNを添加して重合した後、メタノールで沈澱精製を行って得られた構造式

【化261】



ロアンチモンを添加してシクロヘキサノン溶液とし、この溶液をウェーハ上に塗布し、KrFエキシマステップで露光し、現像すると、閾値エネルギー  $E_{th}$  は  $50 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  で、解像力は  $130 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  で  $0.45 \mu\text{m}$  幅のL & Sを示した。

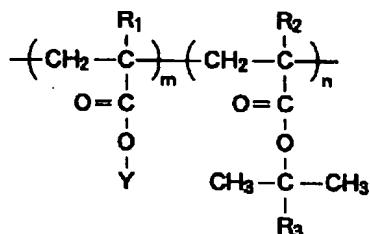
の共重合体に、トリフェニルスルフォニウムヘキサフロ



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式

【化 1】



10

(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  はそれぞれ  $\text{CH}_3$  又は  $\text{H}$  を表し、

$\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  のうち、少なくとも 1 つは  $\text{H}$  である。

又、 $\text{R}_3$  はアルキル基を、 $\text{Y}$  は脂環族を表す。)

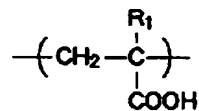
で示される共重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなることを特徴とする放射線感光材料。

【請求項 2】 請求項 1 記載の放射線感光材料において、

前記共重合体における脂環族を有する単位構造が、40～70mol%であることを特徴とする放射線感光材料。

【請求項 3】 一般式

【化 2】

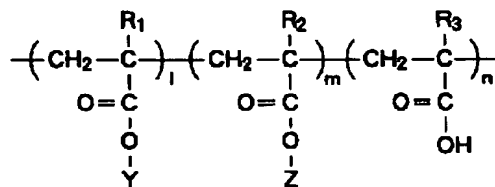


(式中、 $\text{R}_1$  は  $\text{CH}_3$  又は  $\text{H}$  を表す。)

で示されるメタクリル酸又はアクリル酸と酸によりアルカリ可溶性基を生じる単位構造を含む共重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなることを特徴とする放射線感光材料。

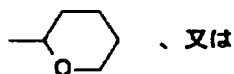
【請求項 4】 一般式

【化 3】

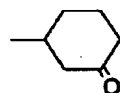


(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  はそれぞれ  $\text{CH}_3$  又は  $\text{H}$  を表し、

$\text{Y}$  は脂環族を表し、 $\text{Z}$  は  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_4$  ( $\text{R}_4$  はアルキル基)、



、又は



を表す。)

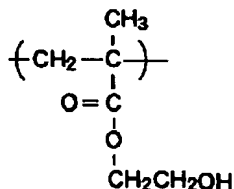
で示される三元共重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなることを特徴とする放射線感光材料。

【請求項 5】 請求項 3 又は 4 に記載の放射線感光材料において、

前記共重合体における前記カルボン酸を有する単位構造が、5mol%以上35mol%以下であることを特徴とする放射線感光材料。

【請求項 6】 一般式

【化 4】



40

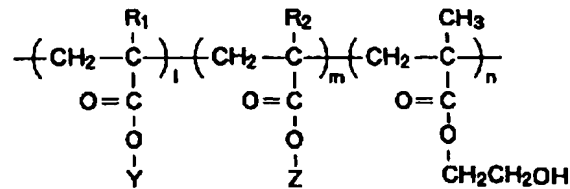
で示されるメタクリル酸ヒドロキシエチル及び酸によりアルカリ可溶性基を生じる単位構造からなる重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなることを特徴とする放射線感光材料。

【請求項 7】 一般式

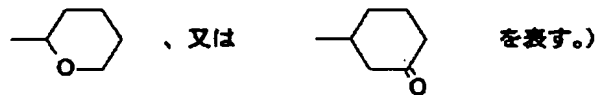
【化 5】

3

4



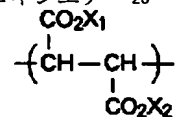
(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  はそれぞれ  $\text{CH}_3$  又は  $\text{H}$  を表し、 $\text{Y}$  は脂環族を表し、 $\text{Z}$  は  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_3$  ( $\text{R}_3$  はアルキル基)、



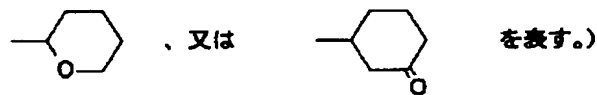
で示される三元共重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなることを特徴とする放射線感光材料。

【請求項 8】 請求項 6 又は 7 に記載の放射線感光材料において、

前記共重合体における前記メタクリル酸ヒドロキシエチ

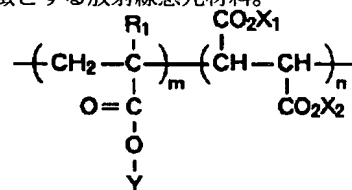


(式中、 $\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$  はそれぞれ  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_1$  ( $\text{R}_1$  はアルキル基)、



30

で示される単位構造と酸によりアルカリ可溶性基を生じる単位構造を含む共重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなることを特徴とする放射線感光材料。



(式中、 $\text{R}_1$  は  $\text{CH}_3$  又は  $\text{H}$  を表し、 $\text{Y}$  は脂環族を表し、 $\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$  はそれぞれ  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_2$  ( $\text{R}_2$  はアルキル基)、



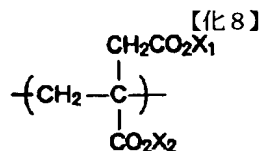
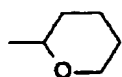
で示される共重合体と放射線照射により酸を生じる物質 50 とからなることを特徴とする放射線感光材料。

ルが、5 mol %以上であることを特徴とする放射線感光材料。

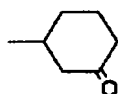
【請求項 9】 一般式  
【化 6】

【請求項 10】 一般式  
【化 7】

【請求項 11】 一般式

(式中、 $\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$  はそれぞれ  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_1$  ( $\text{R}_1$  はアルキル基)、

、又は

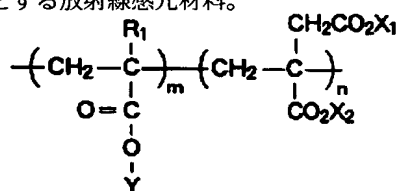
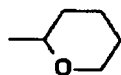


を表す。)

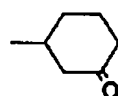
で示される単位構造と酸によりアルカリ可溶性基を生じる単位構造を含む重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなることを特徴とする放射線感光材料。

【請求項 12】 一般式

【化 9】

(式中、 $\text{R}_1$  は  $\text{CH}_3$  又は  $\text{H}$  を表し、 $\text{Y}$  は脂環族を表し、 $\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$  はそれぞれ  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_2$  ( $\text{R}_2$  はアルキル基)、

、又は

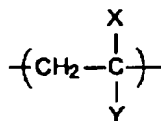


を表す。)

で示される共重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなることを特徴とする放射線感光材料。

【請求項 13】 一般式

【化 10】

(式中、 $\text{X}$ 、 $\text{Y}$  のうち、少なくとも 1 つはニトリル基である)

で示される単位構造及び酸によりアルカリ可溶性基を生じる単位構造を含む重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなることを特徴とする放射線感光材料。

【請求項 14】 請求項 13 記載の放射線感光材料において、

前記共重合体が、 $t$ -ブチル基を有することを特徴とする放射線感光材料。

【請求項 15】 請求項 13 記載の放射線感光材料にお

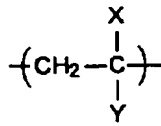
いて、

前記共重合体が、脂環族を有することを特徴とする放射線感光材料。

【請求項 16】 請求項 13 記載の放射線感光材料において、

前記一般式

【化 11】



(式中、X、Yのうち、少なくとも1つはニトリル基である)

で示される構造が、アクリロニトリル又はメタクリロニトリルであることを特徴とする放射線感光材料。

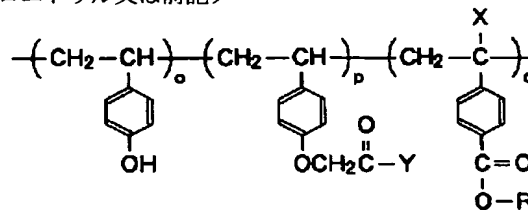
【請求項17】 請求項16記載の放射線感光材料において、

前記共重合体における前記アクリロニトリル又は前記メ



タクリロニトリルが、10～70mol%であることを特徴とする放射線感光材料。


【請求項18】 一般式



【化12】





(式中、XはH又はCH<sub>3</sub>を表し；

Rは 、、又は  $\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ | \\ \text{-C-R}_3 \\ | \\ \text{R}_2 \end{array}$  を表し；

R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> はH、R<sub>3</sub> は 、

R<sub>1</sub> はCH<sub>3</sub>、R<sub>2</sub> はH、R<sub>3</sub> は 、若しくは 、

R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> はCH<sub>3</sub>、R<sub>3</sub> は 、若しくは 、

又は、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 及び R<sub>3</sub> はCH<sub>3</sub>を表す)

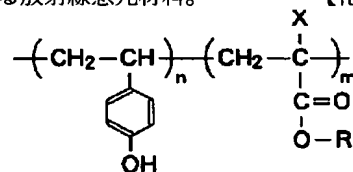
で示される三元共重合体と、放射線照射により酸を生じる物質とを有することを特徴とする放射線感光材料。

【請求項19】 親水性基を含むレジストと、疎水性の化合物とを有することを特徴とする放射線感光材料。



【請求項20】 請求項19記載の放射線感光材料において、


前記親水性基を含むレジストは、一般式



【化13】





(式中、XはH又はCH<sub>3</sub>を表し；

Rは 、、又は  $\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ | \\ \text{-C-R}_3 \\ | \\ \text{R}_2 \end{array}$  を表し；

R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> はH、R<sub>3</sub> は 、

R<sub>1</sub> はCH<sub>3</sub>、R<sub>2</sub> はH、R<sub>3</sub> は 、若しくは 、

R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> はCH<sub>3</sub>、R<sub>3</sub> は 、若しくは 、

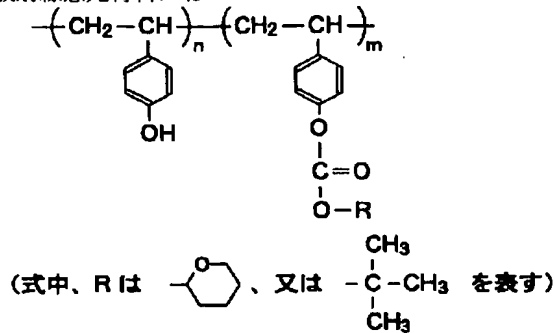
又は、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 及び R<sub>3</sub> はCH<sub>3</sub>を表す)

で示される共重合体であることを特徴とする放射線感光材料。

【請求項21】 請求項20記載の放射線感光材料において、

前記親水性基を含むレジストにおけるビニルフェノールは、50～70mol%であることを特徴とする放射線感光材料。

【請求項 22】 請求項 19 記載の放射線感光材料にお



で示される共重合体であることを特徴とする放射線感光材料。

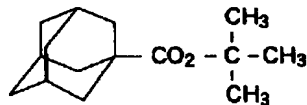
【請求項 23】 請求項 22 記載の放射線感光材料において、

前記親水性基を含むレジストにおけるビニルフェノールは、60～80mol%であることを特徴とする放射線感光材料。

【請求項 24】 請求項 19 乃至 23 のいずれかに記載の放射線感光材料において、

前記疎水性の化合物は、一般式

【化 15】

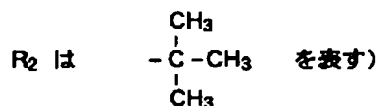
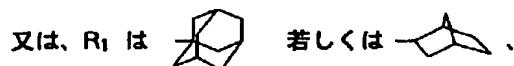
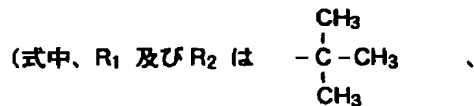
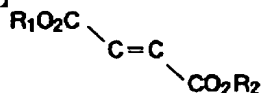


で示される物質であることを特徴とする放射線感光材料。

【請求項 25】 請求項 19 乃至 23 のいずれかに記載の放射線感光材料において、

前記疎水性の化合物は、一般式

【化 16】



いて、

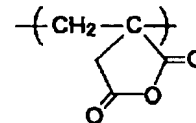
前記親水性基を含むレジストは、一般式

【化 14】

で示される物質であることを特徴とする放射線感光材料。

【請求項 26】 一般式

【化 17】



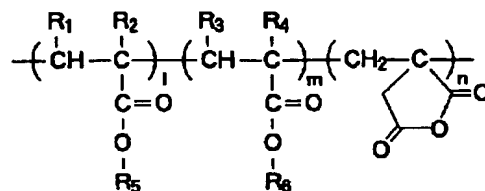
で示される無水イタコン酸と、酸によりアルカリ可溶性基を生じる単位構造を含む重合体とを単位構造に含む共重合体と、

放射線照射により酸を生じる物質とからなることを特徴とする放射線感光材料。

【請求項 27】 請求項 26 記載の放射線感光材料において、

前記共重合体は、一般式

【化 18】



(式中、l は 0~60mol%、m は 10~95mol%、

n は 5~50mol% ;

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 及び R<sub>4</sub> は、H、ハロゲン、

C<sub>1-4</sub> のアルキル基、C<sub>1-4</sub> の置換化アルキル基、

ニトリル基、 $-(\text{CH}_2)_n\text{COOR}_5$  (n=0-1)、

又は  $-(\text{CH}_2)_n\text{COOR}_6$  (n=0-1) を表し ;

R<sub>5</sub> は、C<sub>1-5</sub> のアルキル基、C<sub>1-5</sub> の置換化アルキル基、

脂環族、置換脂環族、芳香族、又は置換芳香族を表し ;

R<sub>6</sub> は t-ブチル基、t-アミル基、ジメチルベンジル基、

テトラヒドロピラニル基、又は 3-オキソシクロヘキシル基

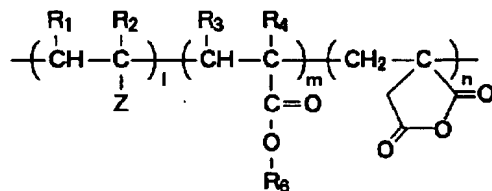
を表す)

で示されることを特徴とする放射線感光材料。

前記共重合体は、一般式

【請求項 28】 請求項 26 記載の放射線感光材料において、

【化 19】



(式中、l は 1~95mol%、m は 10~95mol%、

n は 5~50mol% ;

Z はベンゼン環、置換ベンゼン環、ニトリル基、

$-\text{OR}_7$ 、 $-\text{COR}_7$ 、又は  $-\text{OCOR}_7$  を表し ;

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 及び R<sub>4</sub> は、H、ハロゲン、C<sub>1-4</sub> のアルキル基、

C<sub>1-4</sub> の置換化アルキル基、ニトリル基、

$-(\text{CH}_2)_n\text{COOR}_5$  (n=0-1)、

又は  $-(\text{CH}_2)_n\text{COOR}_6$  (n=0-1) を表し ;

R<sub>6</sub> は t-ブチル基、t-アミル基、ジメチルベンジル基、

テトラヒドロピラニル基、又は 3-オキソシクロヘキシル基を表し、

R<sub>7</sub> は C<sub>1-5</sub> のアルキル基、置換アルキル基、脂環族、置換脂環族、

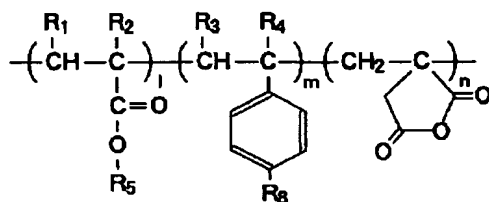
芳香族、又は置換芳香族を表す)

で示されることを特徴とする放射線感光材料。

前記共重合体は、一般式

【請求項 29】 請求項 26 記載の放射線感光材料において、

【化 20】



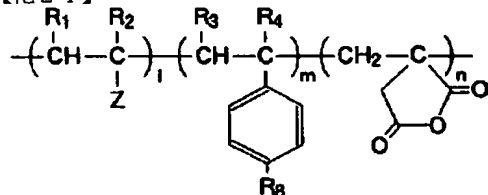
(式中、 $l$ は0~95mol%、 $m$ は1~95mol%、 $n$ は5~50mol%；  
 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  及び  $\text{R}_4$  は、H、ハロゲン、 $\text{C}_{1-4}$  のアルキル基、 $\text{C}_{1-4}$  の置換アルキル基、ニトリル基、 $-(\text{CH}_2)_n\text{COOR}_5$  ( $n=0-1$ )、又は  $-(\text{CH}_2)_n\text{COOR}_6$  ( $n=0-1$ )を表し；  
 $\text{R}_5$  は  $\text{C}_{1-5}$  のアルキル基、 $\text{C}_{1-5}$  の置換アルキル基、脂環族、置換脂環族、芳香族、又は置換芳香族を表し；  
 $\text{R}_6$  は  $-\text{OtBu}$ 、 $-\text{OCOtBu}$ 、又は  $-\text{COOt-Amyl}$ を表す。)

で示されることを特徴とする放射線感光材料。

【請求項30】 請求項26記載の放射線感光材料において、

前記共重合体は、一般式

【化21】



(式中、 $l$ は0~95mol%、 $m$ は1~95mol%、 $n$ は5~50mol%；  
 $\text{Z}$ はベンゼン環、置換ベンゼン環、ニトリル基、 $-\text{OR}_7$ 、 $-\text{COR}_7$ 、又は  $-\text{OCOR}_7$ を表し；  
 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  及び  $\text{R}_4$  は、H、ハロゲン、 $\text{C}_{1-4}$  のアルキル基、 $\text{C}_{1-4}$  の置換アルキル基、ニトリル基、 $-(\text{CH}_2)_n\text{COOR}_5$  ( $n=0-1$ )、又は  $-(\text{CH}_2)_n\text{COOR}_6$  ( $n=0-1$ )を表し；  
 $\text{R}_6$  は  $-\text{OtBu}$ 、 $-\text{OCOtBu}$ 、又は  $-\text{COOt-Amyl}$ を表す。)

で示されることを特徴とする放射線感光材料。

【請求項31】 請求項26乃至30のいずれかに記載の放射線感光材料において、

前記共重合体は、前記無水イタコン酸からなる単位構造を5~50mol%の割合で含むことを特徴とする放射線感光材料。

【請求項32】 請求項1乃至31のいずれかに記載の

放射線感光材料を用いてレジストを形成し、前記レジストを被処理基板上に塗布し、前記被処理基板のプリベークを行った後、前記被処理基板上の前記レジストに放射線を選択的に露光し、前記被処理基板のポストベークを行った後、前記被処理基板上の前記レジストを現像して、所定のレジストパターンを形成することを特徴とするパターン形成方法。

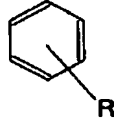
【請求項33】 放射線感光材料を用いてレジストを形成し、前記レジストを被処理基板上に塗布し、前記被処理基板のプリベークを行い、前記被処理基板上の前記レジストに放射線を選択的に露光し、前記被処理基板のポストベークを行い、前記被処理基板上の前記レジストを現像して、所定のレジストパターンを形成するパターン形成方法において、

現像液に有機アルカリ水溶液とイソプロピルアルコールの混合液を用いることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項34】 請求項33記載のパターン形成方法において、前記現像液が、前記イソプロピルアルコールを5vol%~95vol%含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項35】 エステル部に脂環族を有するアクリル酸エステルユニット又はエステル部に脂環族を有するメタクリル酸エステルユニットと、エステル部に有極性構造をもつアクリル酸エステルユニット又はエステル部に有極性構造をもつメタクリル酸エステルユニットとを含むポリマを用いてレジストを形成し、前記レジストを被処理基板上に塗布した後、前記被処理基板のプリベークを行い、前記レジスト上に遠紫外光に対して透明な炭化水素系ポリマからなる保護膜を塗布した後、加熱処理を行い、前記被処理基板上の前記レジストに放射線を選択

的に露光した後、前記被処理基板のポストバークを行い、前記保護膜を剥離した後、前記被処理基板上の前記レジストを現像して所定のレジストパターンを形成するパターン形成方法において、



(式中、Rは3個以上の炭素原子からなるアルキル基を表す)

10

で示される芳香族系炭化水素であることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項36】 請求項26乃至31のいずれかに記載の放射線感光材料を用いてレジストを形成し、前記レジストを被処理基板上に塗布した後、前記被処理基板のプリバークを行い、前記レジスト上に遠紫外光に対して透明な炭化水素系ポリマからなる保護膜を塗布した後、加熱処理を行い、前記被処理基板上の前記レジストに放射線を選択的に露光した後、前記被処理基板のポストバークを行い、前記保護膜を剥離した後、前記被処理基板上の前記レジストを現像して所定のレジストパターンを形成することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項37】 請求項35又は36記載のパターン形成方法において、前記保護膜における前記炭化水素系ポリマの塗布溶媒が、リモネン、1,5-シクロオクタジエン、1-デセン、t-ブチルシクロヘキサノール、p-シメン、又はドデシルベンゼンであることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項38】 請求項35乃至37のいずれかに記載のパターン形成方法において、

前記炭化水素系ポリマは、オレフィン系ポリマ又はジエン系ポリマであることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項39】 請求項36記載のパターン形成方法において、

前記有極性構造をもつ物質は、ケトン、アルコール、エーテル、エステル、カルボン酸、酸無水物構造、又はこれらの構造の一部の原子が、硫黄、窒素、若しくはハロゲンで置換された構造を有することを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は放射線感光材料及びその放射線感光材料を用いたパターン形成方法に関する。近年、半導体集積回路は集積化が進んでLSIやVLSIが実用化されており、これと共に最小パターンはサブミクロン領域に及び、更に微細化する傾向にある。微細パターンの形成には、薄膜を形成した被処理基板上にレジストで被覆し、選択露光を行った後に現像してレジストパターンを作り、これをマスクとしてドライエッチング

前記保護膜における前記炭化水素系ポリマの塗布溶媒が、非芳香族系炭化水素又は一般式

【化22】

を行い、その後にレジストを除去することにより所望のパターンを得るリソグラフィ（写真食刻）技術の使用が必須である。そしてこれに使用する露光光源として、当初は紫外線が使用されていたが、パターンの微細化に伴い波長の短い遠紫外線や電子線、X線などが光源として使用されるようになってきた。

【0002】従って、特にエキシマレーザ（波長248nmのKrFレーザ、波長193nmのArFレーザ）を用いたリソグラフィ技術に対応して、高解像性、高感度、優れた耐ドライエッチング性を有するレジスト材料が要求されている。

【0003】

【従来の技術】従来のレジストは、フェノール樹脂又はノボラック樹脂をベースとするものが数多く開発されてきたが、これらの材料は芳香族環を含んでおり、耐ドライエッチング性は優れているものの、KrFレーザの波長に対して透明性が低い。特にArFレーザの波長に対しては全く不透明である。このため、微細化に対応できるパターン精度を得ることができなかった。

【0004】他方、エキシマ光に対して透明なレジストとして、メタクリル酸t-ブチル重合体が提案されているが、このレジストは耐ドライエッチング性に欠ける。そのため、本発明者らは、芳香族環並の耐ドライエッチング性を有し、かつKrFレーザ及びArFレーザの波長に対して透明性をもつものとして、脂環族を用いた化学増幅型レジストを提示した。なお、脂環族としては、ノルボルネン、パーヒドロアントラセン、シクロヘキサン、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン、アダマンタン等が望ましい（特開平4-39665号参照）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の脂環共重合体を用いた化学増幅型レジストにおいては、耐ドライエッチング性を付与する脂環族が、その組成比の増加につれて、重合体の疎水性を高めると共に剛直性も増していく。このため、フェノール樹脂又はノボラック樹脂をベースにしたレジスト並のドライエッチング耐性が得られる組成比、例えば脂環族を有する単位構造が50mol%以上の領域では、高い疎水性に加え、その硬さのために、触媒であるプロトン酸の拡散が妨げられ、増幅率が低下し、生成するカルボン酸量が減少し、



現像液であるアルカリ水溶液に対する溶解性が低下するという問題があった。

【0006】また、これらのレジストは密着性に乏しく、脂環族の導入によりレジスト膜が硬くなるため、レジスト膜にかかる歪みが大きくなって剥がれ易くなる。このため、安定性したパターン特性を得ることができないという問題があった。また、化学増幅型レジストに特有な問題として、露光から露光後ベーク（PEB）までの間に、露光によって発生した酸が大気中の汚染物質（アミン成分等）により中和、失活されるため、所望のパターンが形成できないという現象が生じる。その改善方法としては、レジスト膜上に保護膜を塗布するパターン形成方法が有効であることが知られている。この方法は、従来のレジストの大部分を占める、フェノールをベースポリマとするレジストに対しては非常に効果的であった。しかし、非フェノール系で極性の低いポリマ、特に脂環族を含む疎水性のポリマをベースとするレジストに保護膜を適用する場合、両者の極性が類似しているため保護膜の塗布溶媒として従来使用されてきた芳香族炭化水素系の溶媒を用いると、レジスト膜そのものが溶解してしまい、保護膜の塗布が困難であるといった問題があった。

【0007】このため、汚染物質の影響を受けてパターンが解像できなかったり、所望のパターンサイズから大きくはずれるといった問題があった。本発明の目的は、エキシマレーザを露光源とするリソグラフィにおいて使用する、優れた透明性及びエッチング耐性のみならず、高感度で、密着性に優れた放射線感光材料及びその放射線感光材料を用いたパターン形成方法を提供することにある。

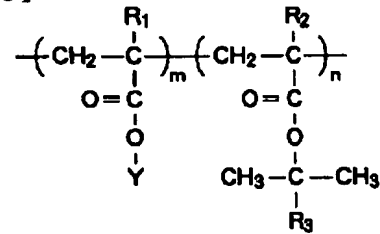
【0008】また、本発明の他の目的は、非フェノール系で極性の低いポリマにおいても保護膜を形成でき、安定性したパターン特性を得ることができるパターン形成方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題は、一般式

【0010】

【化23】



（式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  はそれぞれ  $\text{CH}_3$  又は  $\text{H}$  を表し、

$\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  のうち、少なくとも1つは  $\text{H}$  である。

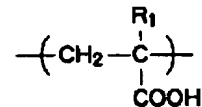
又、 $\text{R}_3$  はアルキル基を、 $\text{Y}$  は脂環族を表す。）

で示される共重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなることを特徴とする放射線感光材料によって達成される。また、上記の放射線感光材料において、前記共重合体における脂環族を有する単位構造が、40～70mol%であることが好ましい。

【0011】また、上記課題は、一般式

【0012】

【化24】

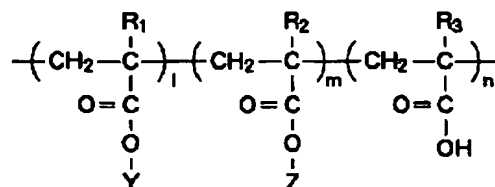


（式中、 $\text{R}_1$  は  $\text{CH}_3$  又は  $\text{H}$  を表す。）

で示されるメタクリル酸又はアクリル酸と酸によりアルカリ可溶性基を生じる単位構造を含む共重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなることを特徴とする放射線感光材料によって達成される。また、上記課題は、一般式

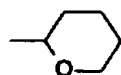
【0013】

【化25】

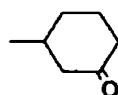


(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  はそれぞれ  $\text{CH}_3$  又は  $\text{H}$  を表し、

$\text{Y}$  は脂環族を表し、 $\text{Z}$  は  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_4$  ( $\text{R}_4$  はアルキル基)、



、又は

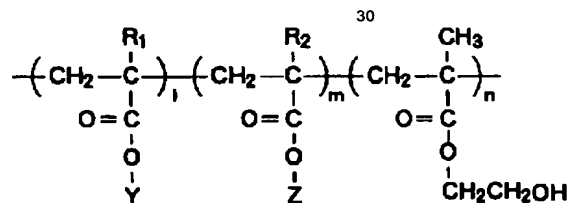


を表す。)

で示される三元共重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなることを特徴とする放射線感光材料によって達成される。ここで、酸によりアルカリ可溶性基を生じるとしては、エステル基として  $t$ -ブチル基、テトラヒドロピラニル基、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチルベンジル基、3-オキソシクロヘキシル基等、プロトン酸により離脱するものであれば使用できる。しかし、エキシマ光に対して透明である点から、ベンゼン環を含まないものが適当である。従って、 $t$ -ブチル基、テトラヒドロピラニル基、3-オキソシクロヘキシル基がより好ましい。

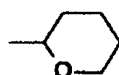
【0014】また、上記の放射線感光材料において、前記共重合体における前記カルボン酸を有する単位構造が、5mol%以上35mol%以下であることが望ましい。また、上記課題は、一般式

【0015】

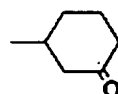


(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  はそれぞれ  $\text{CH}_3$  又は  $\text{H}$  を表し、 $\text{Y}$  は脂環族を表し、

$\text{Z}$  は  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_3$  ( $\text{R}_3$  はアルキル基)、



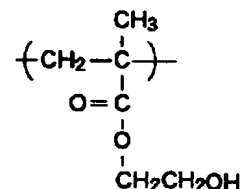
、又は



を表す。)

で示される三共重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなることを特徴とする放射線感光材料によって達成される。ここで、酸によりアルカリ可溶性基を生じるとしては、エステル基として  $t$ -ブチル基、テトラヒドロピラニル基、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチルベンジル基、3-オ

【化26】



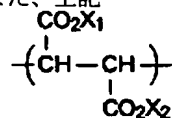
で示されるメタクリル酸ヒドロキシエチル及び酸によりアルカリ可溶性基を生じる単位構造からなる重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなることを特徴とする放射線感光材料によって達成される。また、上記課題は、一般式

【0016】

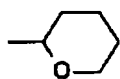
【化27】

キソシクロヘキシル基等、プロトン酸により離脱するものであれば使用できる。しかし、エキシマ光に対して透明である点から、ベンゼン環を含まないものが適当である。従って、 $t$ -ブチル基、テトラヒドロピラニル基、3-オキソシクロヘキシル基がより好ましい。

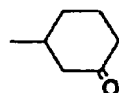
【0017】また、上記の放射線感光材料において、前記共重合体における前記メタクリル酸ヒドロキシエチルが、5mol%以上であることが望ましい。また、上記



(式中、 $\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$  はそれぞれ  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_1$  ( $\text{R}_1$  はアルキル基)、



、又は



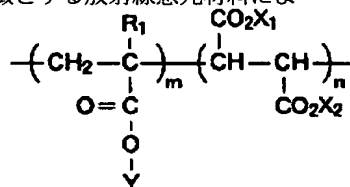
を表す。)

で示される単位構造と酸によりアルカリ可溶性基を生じる単位構造を含む共重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなることを特徴とする放射線感光材料によ

って達成される。また、上記課題は、一般式

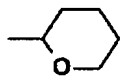
【0019】

【化29】

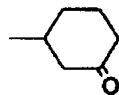


(式中、 $\text{R}_1$  は  $\text{CH}_3$  又は  $\text{H}$  を表し、 $\text{Y}$  は脂環族を表し、

$\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$  はそれぞれ  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_2$  ( $\text{R}_2$  はアルキル基)、



、又は

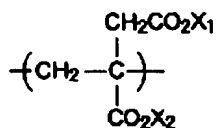


を表す。)

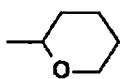
で示される共重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなることを特徴とする放射線感光材料によって達成される。また、上記課題は、一般式

【0020】

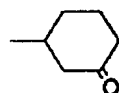
【化30】



(式中、 $\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$  はそれぞれ  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_1$  ( $\text{R}_1$  はアルキル基)、



、又は



を表す。)

で示される単位構造と酸によりアルカリ可溶性基を生じる単位構造を含む重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなることを特徴とする放射線感光材料によ

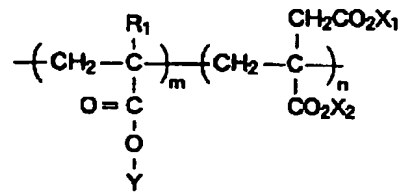
って達成される。また、上記課題は、一般式

【0021】

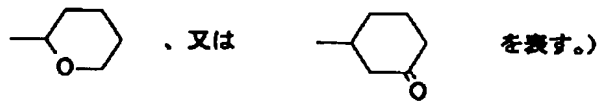
【化31】

23

24

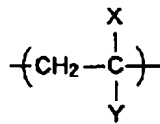


(式中、 $\text{R}_1$  は  $\text{CH}_3$  又は  $\text{H}$  を表し、 $\text{Y}$  は脂環族を表し、  
 $\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$  はそれぞれ  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_2$  ( $\text{R}_2$  はアルキル基)、



で示される共重合体と放射線照射により酸を生じる物質  
 とからなることを特徴とする放射線感光材料によって達  
 成される。また、上記課題は、一般式

【0022】  
 【化32】

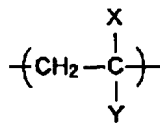


(式中、 $\text{X}$ 、 $\text{Y}$  のうち、少なくとも1つはニトリル基である)

で示される単位構造及び酸によりアルカリ可溶性基を生  
 じる単位構造を含む重合体と放射線照射により酸を生じ  
 る物質とからなることを特徴とする放射線感光材料によ  
 って達成される。また、上記の放射線感光材料におい  
 て、前記共重合体が、 $t$ -ブチル基を有することが望ま  
 しい。

【0023】また、上記の放射線感光材料において、前  
 記共重合体が、脂環族を有することが望ましい。また、  
 上記の放射線感光材料において、前記一般式

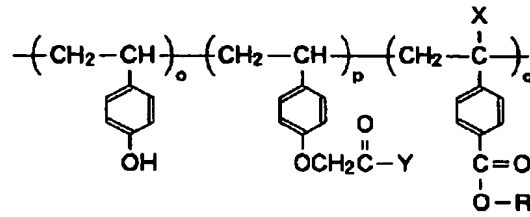
【0024】  
 【化33】





(式中、 $\text{X}$ 、 $\text{Y}$  のうち、少なくとも1つはニトリル基である)


で示される構造が、アクリロニトリル又はメタクリロニ  
 トリルであることが望ましい。また、上記の放射線感光  
 材料において、前記共重合体における前記アクリロニ  
 トリル又は前記メタクリロニトリルが、10～70mol



%であることが望ましい。  
 【0025】また、一般式  
 【0026】  
 【化34】





(式中、XはH又はCH<sub>3</sub>を表し；

Rは 、、又は  $\begin{matrix} \text{R}_1 \\ | \\ -\text{C}-\text{R}_3 \\ | \\ \text{R}_2 \end{matrix}$  を表し；

R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> はH、R<sub>3</sub> は 、

R<sub>1</sub> はCH<sub>3</sub>、R<sub>2</sub> はH、R<sub>3</sub> は 、若しくは 、

R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> はCH<sub>3</sub>、R<sub>3</sub> は 、若しくは 、

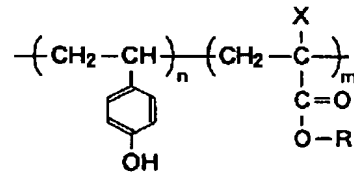
又は、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 及び R<sub>3</sub> はCH<sub>3</sub>を表す)

で示される三元共重合体と、放射線照射により酸を生じる物質とを有することを特徴とする放射線感光材料によって達成される。また、親水性基を含むレジストと、疎水性の化合物とを有することを特徴とする放射線感光材料によって達成される。



【0027】また、上記の放射線感光材料において、前記親水性基を含むレジストは、一般式


【0028】



【化35】





(式中、XはH又はCH<sub>3</sub>を表し；

Rは 、、又は  $\begin{matrix} \text{R}_1 \\ | \\ -\text{C}-\text{R}_3 \\ | \\ \text{R}_2 \end{matrix}$  を表し；

R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> はH、R<sub>3</sub> は 、

R<sub>1</sub> はCH<sub>3</sub>、R<sub>2</sub> はH、R<sub>3</sub> は 、若しくは 、

R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> はCH<sub>3</sub>、R<sub>3</sub> は 、若しくは 、

又は、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 及び R<sub>3</sub> はCH<sub>3</sub>を表す)

で示される共重合体であることが望ましい。また、上記の放射線感光材料において、前記親水性基を含むレジストにおけるビニルフェノールは、50～70mol%であることが望ましい。また、上記の放射線感光材料にお

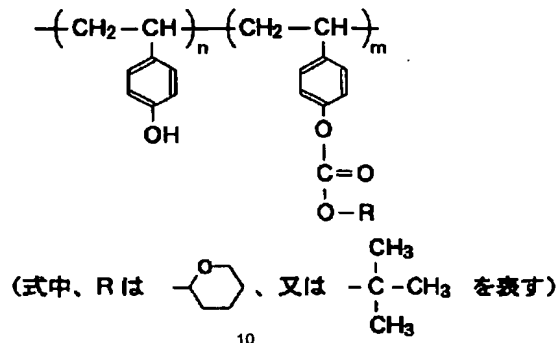
いて、前記親水性基を含むレジストは、一般式

【0029】

【化36】

27

28

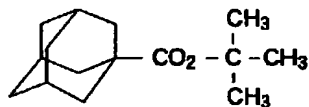


10

で示される共重合体であることが望ましい。また、上記の放射線感光材料において、前記親水性基を含むレジストにおけるビニルフェノールは、60～80mol%であることが望ましい。また、上記の放射線感光材料において、前記疎水性の化合物は、一般式

【0030】

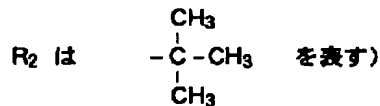
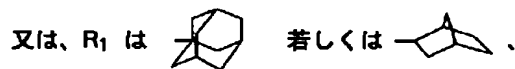
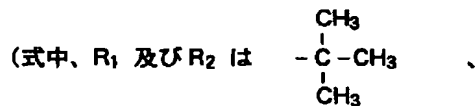
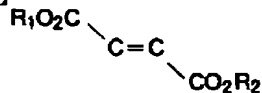
【化37】



で示される物質であることが望ましい。また、上記の放射線感光材料において、前記疎水性の化合物は、一般式

【0031】

【化38】



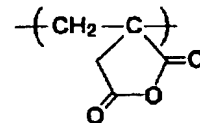
30

40

で示される物質であることが望ましい。また、一般式

【0032】

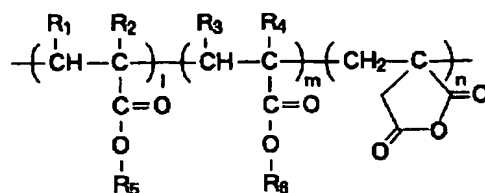
【化39】



20 で示される無水イタコン酸と、酸によりアルカリ可溶性基を生じる単位構造を含む重合体とを単位構造に含む共重合体と、放射線照射により酸を生じる物質とからなることを特徴とする放射線感光材料によって達成される。また、上記の放射線感光材料において、前記共重合体は、一般式

【0033】

【化40】



(式中、l は 0~60mol%、m は 10~95mol%、

n は 5~50mol% ;

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 及び R<sub>4</sub> は、H、ハロゲン、

C<sub>1-4</sub> のアルキル基、C<sub>1-4</sub> の置換化アルキル基、

ニトリル基、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COOR<sub>5</sub> (n=0-1)、

又は -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COOR<sub>6</sub> (n=0-1) を表し ;

R<sub>5</sub> は、C<sub>1-5</sub> のアルキル基、C<sub>1-5</sub> の置換アルキル基、

脂環族、置換脂環族、芳香族、又は置換芳香族を表し ;

R<sub>6</sub> は t-ブチル基、t-アミル基、ジメチルベンジル基、

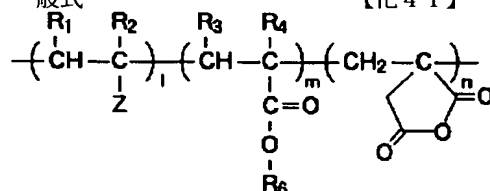
テトラヒドロピラニル基、又は 3-オキソシクロヘキシル基

を表す)

で示されることが望ましい。また、上記の放射線感光材料において、前記共重合体は、一般式

【0034】

【化41】



(式中、l は 1~95mol%、m は 10~95mol%、

n は 5~50mol% ;

Z はベンゼン環、置換ベンゼン環、ニトリル基、

-OR<sub>7</sub>、-COR<sub>7</sub>、又は -OCOR<sub>7</sub> を表し ;

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 及び R<sub>4</sub> は、H、ハロゲン、C<sub>1-4</sub> のアルキル基、

C<sub>1-4</sub> の置換化アルキル基、ニトリル基、

-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COOR<sub>5</sub> (n=0-1)、

又は -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COOR<sub>6</sub> (n=0-1) を表し ;

R<sub>6</sub> は t-ブチル基、t-アミル基、ジメチルベンジル基、

テトラヒドロピラニル基、又は 3-オキソシクロヘキシル基を表し、

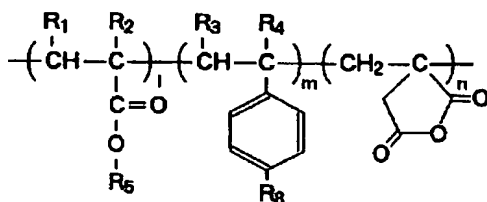
R<sub>7</sub> は C<sub>1-5</sub> のアルキル基、置換アルキル基、脂環族、置換脂環族、

芳香族、又は置換芳香族を表す)

で示されることが望ましい。また、上記の放射線感光材料において、前記共重合体は、一般式

【0035】

【化42】

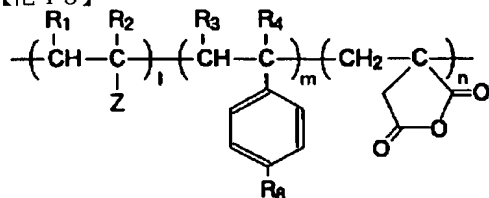


(式中、l は 0~95mol%、m は 1~95mol%、  
n は 5~50mol% ;  
R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 及び R<sub>4</sub> は、H、ハロゲン、  
C<sub>1-4</sub> のアルキル基、C<sub>1-4</sub> の置換化アルキル基、  
ニトリル基、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COOR<sub>5</sub> (n=0-1)、  
又は -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COOR<sub>6</sub> (n=0-1)を表し ;  
R<sub>5</sub> は C<sub>1-5</sub> のアルキル基、C<sub>1-5</sub> の置換アルキル基、  
脂環族、置換脂環族、芳香族、又は置換芳香族を表し ;  
R<sub>6</sub> は -OtBu、-OCOOtBu、  
又は -COOt-Amyl を表す。)

で示されることが望ましい。また、上記の放射線感光材料において、前記共重合体は、一般式

【0036】

【化43】



(式中、l は 0~95mol%、m は 1~95mol%、  
n は 5~50mol% ;  
Z はベンゼン環、置換ベンゼン環、ニトリル基、  
-OR<sub>7</sub>、-COR<sub>7</sub>、又は -OCOR<sub>7</sub> を表し ;  
R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 及び R<sub>4</sub> は、H、ハロゲン、  
C<sub>1-4</sub> のアルキル基、C<sub>1-4</sub> の置換化アルキル基、  
ニトリル基、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COOR<sub>5</sub> (n=0-1)、  
又は -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COOR<sub>6</sub> (n=0-1)を表し ;  
R<sub>6</sub> は -OtBu、-OCOOtBu、  
又は -COOt-Amyl を表す。)

で示されることが望ましい。また、上記の放射線感光材料において、前記共重合体は、前記無水イタコン酸からなる単位構造を 5~50mol% の割合で含むことが望ましい。また、上記課題は、上記の放射線感光材料を用いてレジストを形成し、前記レジストを被処理基板上に塗布し、前記被処理基板のプリベークを行った後、前記被処理基板上の前記レジストに放射線を選択的に露光し、前記被処理基板のポストベークを行った後、前記被

処理基板上の前記レジストを現像して、所定のレジストパターンを形成することを特徴とするパターン形成方法によって達成される。

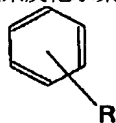
【0037】また、上記課題は、放射線感光材料を用いてレジストを形成し、前記レジストを被処理基板上に塗布し、前記被処理基板のプリベークを行い、前記被処理基板上の前記レジストに放射線を選択的に露光し、前記被処理基板のポストベークを行い、前記被処理基板上の前記レジストを現像して、所定のレジストパターンを形成するパターン形成方法において、現像液に有機アルカリ水溶液とイソプロピルアルコールの混合液を用いることを特徴とするパターン形成方法によって達成される。

【0038】このときの放射線感光材料としては、アダマンチル基やノボルニル基等の脂環族を含む単位構造及び酸によりアルカリ可溶性基を生じる単位構造を含む重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなるものであることが望ましい。また、上記のパターン形成方法において、前記現像液が、前記イソプロピルアルコールを 5vol%~95vol% 含むことが望ましい。

【0039】また、エステル部に脂環族を有するアクリル酸エステルユニット又はエステル部に脂環族を有するメタクリル酸エステルユニットと、エステル部に有極性構造をもつアクリル酸エステルユニット又はエステル部に有極性構造をもつメタクリル酸エステルユニットとを含むポリマを用いてレジストを形成し、前記レジストを被処理基板上に塗布した後、前記被処理基板のプリベークを行い、前記レジスト上に遠紫外光に対して透明な炭化水素系ポリマからなる保護膜を塗布した後、加熱処理を行い、前記被処理基板上の前記レジストに放射線を選択的に露光した後、前記被処理基板のポストベークを行い、前記保護膜を剥離した後、前記被処理基板上の前記



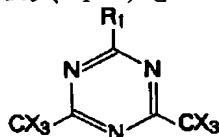
レジストを現像して所定のレジストパターンを形成するパターン形成方法において、前記保護膜における前記炭化水素系ポリマの塗布溶媒が、非芳香族系炭化水素又は



(式中、R は 3 個以上の炭素原子からなるアルキル基を表す)

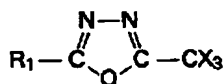
で示される芳香族系炭化水素であることを特徴とするパターン形成方法によって達成される。また、上記の放射線感光材料を用いてレジストを形成し、前記レジストを被処理基板上に塗布した後、前記被処理基板のプリベークを行い、前記レジスト上に遠紫外光に対して透明な炭化水素系ポリマからなる保護膜を塗布した後、加熱処理を行い、前記被処理基板上の前記レジストに放射線を選択的に露光した後、前記被処理基板のポストベークを行い、前記保護膜を剥離した後、前記被処理基板上の前記レジストを現像して所定のレジストパターンを形成することを特徴とするパターン形成方法によって達成される。

【0041】また、上記のパターン形成方法において、前記保護膜における前記炭化水素系ポリマの塗布溶媒が、リモネン、1, 5-シクロオクタジエン、1-デセ



(式中、R<sub>1</sub> は置換若しくは無置換のアリール又はアルケニル基を表し、X は Cl 又は Br を表す)

で示されるオキサアゾール誘導体、一般式  
【0044】



(式中、R<sub>1</sub> は CH<sub>3</sub>、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール又はアルケニル基を表し、X は Cl 又は Br を表す)

で示される s-トリアジン誘導体、一般式  
【0045】

一般式

【0040】

【化44】

ン、t-ブチルシクロヘキサン、p-シメン、又はドデシルベンゼンであることが望ましい。また、上記のパターン形成方法において、前記炭化水素系ポリマは、オレフィン系ポリマ又はジエン系ポリマであることが望ましい。

【0042】また、上記のパターン形成方法において、前記有極性構造をもつ物質は、ケトン、アルコール、エーテル、エステル、カルボン酸、酸無水物構造、又はこれらの構造の一部の原子が、硫黄、窒素、若しくはハロゲンで置換された構造を有することが望ましい。尚、以上の放射線感光材料において用いた放射線照射により酸を生じる物質、即ち酸発生剤としては、一般式

【0043】

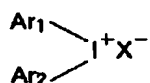
【化45】

【化46】

【化47】

35

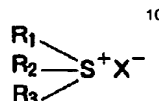
36



(式中、 $\text{Ar}_1$ 、 $\text{Ar}_2$  はそれぞれ置換若しくは無置換の芳香族環を表し、  
 $\text{X}$  は  $\text{BF}_6^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、  
 又は有機スルホン酸アニオンを表す)

で示されるヨードニウム塩、一般式  
 【0046】

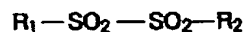
【化48】



(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  はそれぞれ置換若しくは無置換のアルキル基、  
 又は芳香族環を表し、 $\text{X}$  は  $\text{BF}_6^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、  
 $\text{ClO}_4^-$ 、又は有機スルホン酸アニオンを表す)

で示されるスルホニウム塩、一般式  
 【0047】

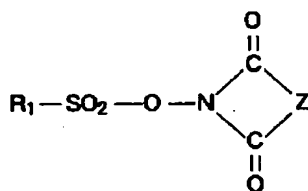
【化49】



(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  はそれぞれ置換若しくは無置換の芳香族環  
 又は脂環族を表す)

で示されるジスルホン誘導体、一般式  
 【0048】

【化50】



(式中、 $\text{R}_1$  は置換若しくは無置換のアルキル又はアリール基を表し、  
 $\text{Z}$  は置換若しくは無置換のアルキレン、アルケニレン、  
 又はアリール基を表す)

で示されるイミドスルホネート誘導体、又は一般式  
 【0049】  
 【化51】

【0051】  
 【化52】



40

(式中、 $\text{Ar}_1$  は置換若しくは無置換の芳香族環を表し、  
 $\text{Y}$  は  $\text{BF}_6^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、  
 又は有機スルホン酸アニオンを表す)

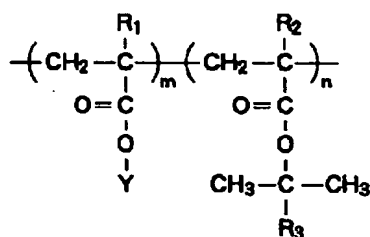
で示されるジアゾニウム塩を使用することが可能である。但し、これらに限定されるものではない。

【0050】

【作用】一般式

50

37



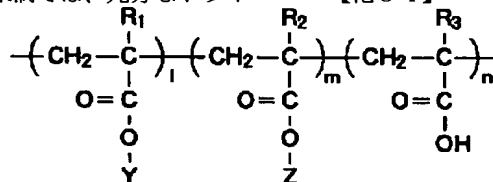
(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  はそれぞれ  $\text{CH}_3$  又は  $\text{H}$  を表し、

$\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  のうち、少なくとも1つは  $\text{H}$  である。

又、 $\text{R}_3$  はアルキル基を、 $\text{Y}$  は脂環族を表す。)

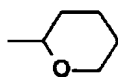
で示される共重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなる放射線感光材料は、 $\alpha$  位である  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  のいずれかが、嵩高く且つ疎水性の強いメチル基でなく、大きさが小さく且つ疎水性のより弱いプロトンであることから、共重合体の疎水性が小さくなると共に、その硬さが低減する。このため、現像液との馴染みが増し、浸透し易くなると共に、触媒であるプロトン酸の拡散も容易になり、カルボン酸が多く生成する。こうした理由により、現像が容易になり、感度が向上し、安定したパターンニング特性を得ることができる。

【0052】ここで、この共重合体における脂環族を有する単位構造が40～70mol%であることが好ましいは、この組成が40mol%未満では、充分なドライ

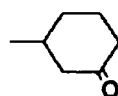


(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  はそれぞれ  $\text{CH}_3$  又は  $\text{H}$  を表し、

$\text{Y}$  は脂環族を表し、 $\text{Z}$  は  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_4$  ( $\text{R}_4$  はアルキル基)、



、又は



を表す。)

で示されるメタクリル酸又はアクリル酸と酸によりアルカリ可溶性基を生じる単位構造を含む共重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなる放射線感光材料においては、その共重合体に疎水性の強い脂環族を含んでいるため、親水性基としてカルボン酸が重合体に導入されていることの効果は大きい。

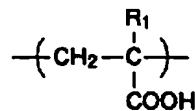
【0056】ここで、この共重合体におけるカルボン酸の導入量が、5mol%以上35mol%以下であることが望ましいのは、5mol%未満では、その効果が見られず、35mol%を超えると、未露光部までも溶解して、パターンニング不能となるからである。また、一般

38

エッチング耐性が得られず、また70mol%を超えると、感光基である  $t$ -ブチルユニットが少ないためにパターンニング困難となるからである。また、一般式

【0053】

【化53】



(式中、 $\text{R}_1$  は  $\text{CH}_3$  又は  $\text{H}$  を表す。)

で示される共重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなる放射線感光材料は、親水性基として有効なカルボン酸が重合体に導入されていることにより、高感度化が可能となり、安定したパターンニング特性を得ることができる。即ち、カルボン酸が最初から共重合体に含まれていると、カルボン酸がアルカリ可溶性であるため、感光基が少量カルボン酸に代わっただけで、共重合体はアルカリ可溶性となる。このため、高感度を達成することができ、安定したパターンニング特性を得ることができる。

【0054】特に、一般式

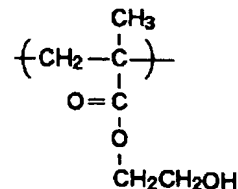
【0055】

【化54】

式

【0057】

【化55】



で示されるメタクリル酸ヒドロキシエチル及び酸によりアルカリ可溶性基を生じる単位構造からなる重合体と放

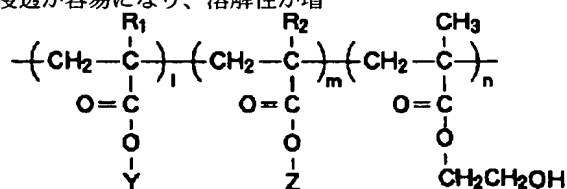
射線照射により酸を生じる物質とからなる放射線感光材料は、親水性基としてメタクリル酸ヒドロキシエチルが重合体に導入されていることにより、カルボン酸が導入されている場合と同様に、重合体の親水性が増し、現像液との馴染み易くなって浸透が容易になり、溶解性が増

大する。

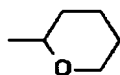
【0058】 また、一般式

【0059】

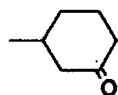
【化56】



(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  はそれぞれ  $\text{CH}_3$  又は  $\text{H}$  を表し、 $\text{Y}$  は脂環族を表し、 $\text{Z}$  は  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_3$  ( $\text{R}_3$  はアルキル基)、



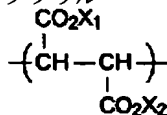
、又は



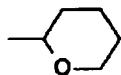
を表す。)

で示される三共重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなる放射線感光材料においては、その共重合体に疎水性の強い脂環族を含んでいるため、親水性基としてメタクリル酸ヒドロキシエチルが重合体に導入されていることの効果は大きい。

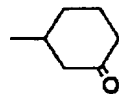
【0060】ここで、この共重合体におけるメタクリル



(式中、 $\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$  はそれぞれ  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_1$  ( $\text{R}_1$  はアルキル基)、



、又は



を表す。)

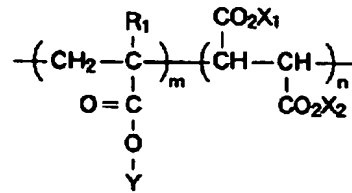
で示される単位構造と酸によりアルカリ可溶性基を生じる単位構造を含む共重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなる放射線感光材料、及び一般式

【0062】

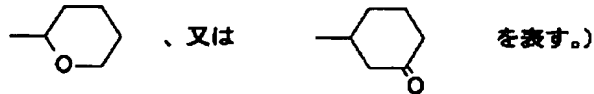
【化58】

41

42

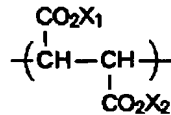


(式中、 $\text{R}_1$  は  $\text{CH}_3$  又は  $\text{H}$  を表し、 $\text{Y}$  は脂環族を表し、  
 $\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$  はそれぞれ  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_2$  ( $\text{R}_2$  はアルキル基)、

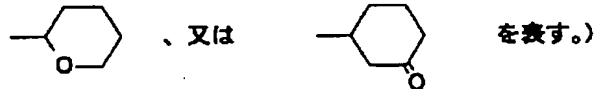


で示される共重合体と放射線照射により酸を生じる物質  
 とからなる放射線感光材料は、いずれも

【0063】  
 【化59】

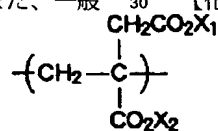


(式中、 $\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$  はそれぞれ  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_1$  ( $\text{R}_1$  はアルキル基)、

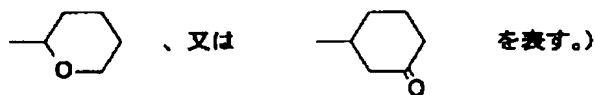


で示される単位構造が導入されているため、単位構造当  
 たり感光基の数が増加することにより、感度が向上  
 し、安定したパターンニング特性が得られる。また、一般

式  
 【0064】  
 【化60】



(式中、 $\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$  はそれぞれ  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_1$  ( $\text{R}_1$  はアルキル基)、



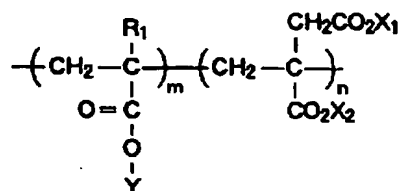
40

で示される単位構造と酸によりアルカリ可溶性基を生じ  
 る単位構造を含む重合体と放射線照射により酸を生じる  
 物質とからなる放射線感光材料、及び一般式

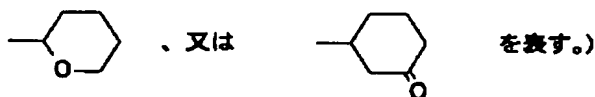
【0065】  
 【化61】

43

44



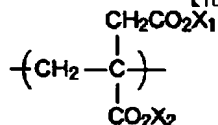
(式中、 $\text{R}_1$  は  $\text{CH}_3$  又は  $\text{H}$  を表し、 $\text{Y}$  は脂環族を表し、  
 $\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$  はそれぞれ  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_2$  ( $\text{R}_2$  はアルキル基)、



で示される共重合体と放射線照射により酸を生じる物質  
 とからなる放射線感光材料も、共に

【0066】

【化62】



(式中、 $\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$  はそれぞれ  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_1$  ( $\text{R}_1$  はアルキル基)、



で示される単位構造が導入されているため、単位構造当  
 たりの感光基の数が増加することにより、感度が向上  
 し、安定したパターンニング特性が得られる。更に、より  
 安定したパターンニング特性を得るには、密着性を改善す  
 ることも有効である。特に炭化水素であるアダマンチル  
 基や  $t$ -ブチル基があると、著しく密着性が低下する。

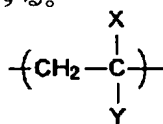
30

この原因としては、炭化水素からなる基の極性が小さく  
 て、基板との相互作用がないためであると考えられる。

【0067】 従って、一般式

【0068】

【化63】



(式中、 $\text{X}$ 、 $\text{Y}$  のうち、少なくとも1つはニトリル基である)

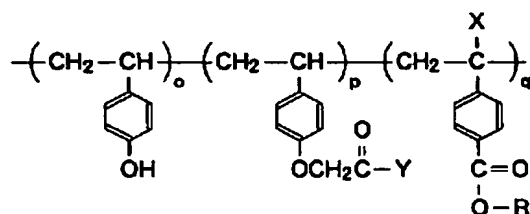
で示される単位構造及び酸によりアルカリ可溶性基を生  
 じる単位構造を含む重合体と放射線照射により酸を生じ  
 る物質とからなる放射線感光材料は、極性の強いニトリ  
 ル基が導入されているため、密着性が改善され、安定し  
 たパターンニング特性が得られる。

【0069】例えばニトリル基を含む単位構造がアクリ  
 ロニトリル又はメタクリロニトリルの場合、その導入量



が10～70mol%であることが望ましいとしたの  
 は、10mol%未満では、十分な密着性が得られず、  
 70mol%を越えると、感度が得られないからであ  
 る。また、一般式


【0070】



【化64】





(式中、XはH又はCH<sub>3</sub>を表し；

Rは 、、又は  $\begin{matrix} \text{R}_1 \\ | \\ -\text{C}-\text{R}_3 \\ | \\ \text{R}_2 \end{matrix}$  を表し；

R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> はH、R<sub>3</sub> は 、

R<sub>1</sub> はCH<sub>3</sub>、R<sub>2</sub> はH、R<sub>3</sub> は 、若しくは 、

R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> はCH<sub>3</sub>、R<sub>3</sub> は 、若しくは 、

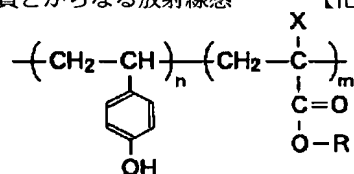
又は、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 及び R<sub>3</sub> はCH<sub>3</sub>を表す)

で示される親水性基と疎水性の強い基（例えば、アダマンチル、ノルボルニル、シクロヘキシル）を含む重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなる放射線感



光材料、及び一般式


【0071】



【化65】





(式中、XはH又はCH<sub>3</sub>を表し；

Rは 、、又は  $\begin{matrix} \text{R}_1 \\ | \\ -\text{C}-\text{R}_3 \\ | \\ \text{R}_2 \end{matrix}$  を表し；

R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> はH、R<sub>3</sub> は 、

R<sub>1</sub> はCH<sub>3</sub>、R<sub>2</sub> はH、R<sub>3</sub> は 、若しくは 、

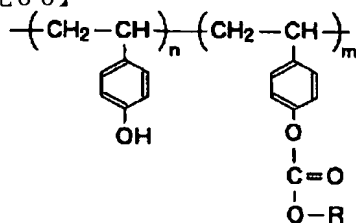
R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> はCH<sub>3</sub>、R<sub>3</sub> は 、若しくは 、


又は、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 及び R<sub>3</sub> はCH<sub>3</sub>を表す)

又は

【0072】

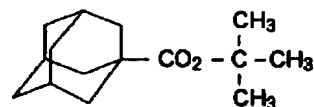
【化66】



(式中、Rは 、又は  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$  を表す)

【0073】

【化67】



40

又は

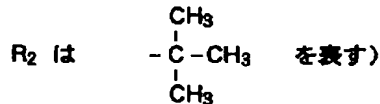
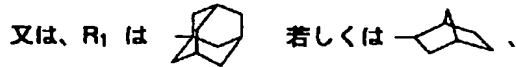
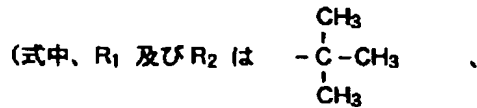
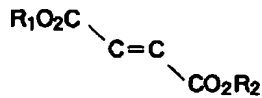
【0074】

【化68】

で示される親水性基を含む共重合体に、一般式

50

47



で示される疎水性の強い化合物を添加してなる放射線感光材料は、疎水性の強い基が露光からベークまでの環境中の汚染物（アミン等）による失活を抑制し、また、感光基が少量アルカリ可溶性の親水性基に変わっただけで高感度が達成できるので、特に疎水性の強い基を含むレ

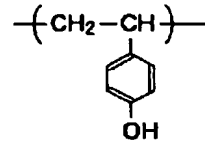
48

ジストの安定なパターンニングを行うことができる。

【0075】ここで、親水性基を含む共重合体は、構造式

【0076】

【化69】

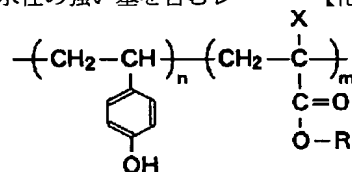


10

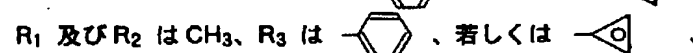
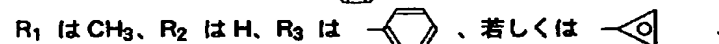
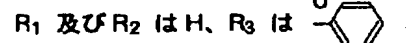
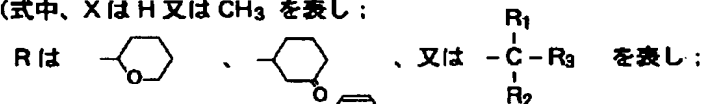
で示されるビニルフェノールの割合が多すぎると、現像液に対して可溶性となり、未露光部分も溶解してしまうためにパターンニング形成不能となり、一方、ビニルフェノールの割合が少なすぎるとレジストの抜けが悪くなるために安定してパターンニングを行えない。従って、構造式

【0077】

【化70】



(式中、XはH又はCH<sub>3</sub>を表し；

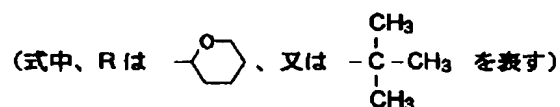
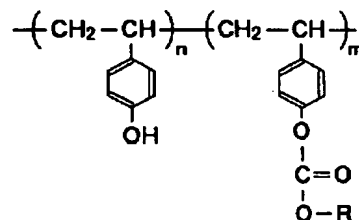


又は、 $R_1$ 、 $R_2$  及び  $R_3$  はCH<sub>3</sub>を表す)

で示される親水性基を含む共重合体では、ビニルフェノールを50～70mol%の範囲で導入することが望ましく、構造式

【0078】

【化71】



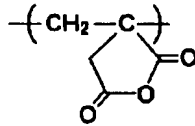
で示される親水性基を含む共重合体では、ビニルフェノールを60～80mol%の範囲で導入することが望ま

しい。また、一般式

【0079】



## 【化 7 2】



で示される無水イタコン酸及び酸によりアルカリ可溶性基を生じる単位構造を含む重合体を単位構造として有する共重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなる放射線感光材料を用いることにより、密着性に優れたレジストを形成することができる。即ち、無水イタコン酸の強い極性のため、基板との密着性は著しく改善される。

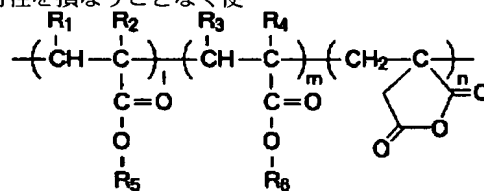
【0080】また、無水イタコン酸自体はアルカリに溶解性を示すため、パターンニング特性を損なうことなく使

用するためには、適度な量の導入が必要である。導入量は、ポリマ組成・構造により差はあるものの、5～50mol%が望ましい。5mol%未満では密着性を十分向上させることができず、50mol%を超える量を導入するとレジスト自体がアルカリ可溶性となり、未露光部分も溶解してしまうためパターンニング形成不能となるためである。

【0081】このようなアルカリ可溶性基の導入は、特に脂環族をベースにしたレジストにおいては、パターンの抜け性をよくする効果が著しく、パターンニング特性を良好なものとすることができる。なお、無水イタコン酸を含む共重合体の具体的な構造としては、一般式

## 【0082】

## 【化 7 3】



(式中、lは0～60mol%、mは10～95mol%、

nは5～50mol%；

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 及び R<sub>4</sub> は、H、ハロゲン、

C<sub>1-4</sub> のアルキル基、C<sub>1-4</sub> の置換化アルキル基、

ニトリル基、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COOR<sub>5</sub> (n=0-1)、

又は-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COOR<sub>6</sub> (n=0-1)を表し；

R<sub>5</sub> は、C<sub>1-5</sub> のアルキル基、C<sub>1-5</sub> の置換アルキル基、

脂環族、置換脂環族、芳香族、又は置換芳香族を表し；

R<sub>6</sub> はt-ブチル基、t-アミル基、ジメチルベンジル基、

テトラヒドロピラニル基、又は3-オキシシクロヘキシル基を表す)

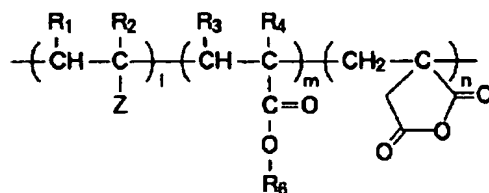
一般式

## 【0083】

## 【化 7 4】

51

52



(式中、l は 1~95mol%、m は 10~95mol%、

n は 5~50mol% ;

Z はベンゼン環、置換ベンゼン環、ニトリル基、

-OR<sub>7</sub>、-COR<sub>7</sub>、又は -OCOR<sub>7</sub> を表し ;

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 及び R<sub>4</sub> は、H、ハロゲン、C<sub>1-4</sub> のアルキル基、

C<sub>1-4</sub> の置換化アルキル基、ニトリル基、

-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COOR<sub>5</sub> (n=0-1)、

又は -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COOR<sub>6</sub> (n=0-1) を表し ;

R<sub>6</sub> は t-ブチル基、t-アミル基、ジメチルベンジル基、

テトラヒドロピラニル基、又は 3-オキソシクロヘキシル基を表し、

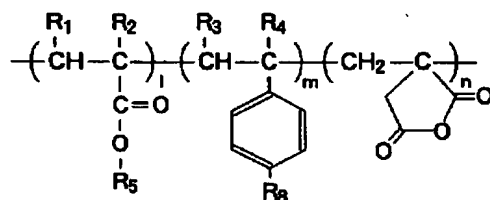
R<sub>7</sub> は C<sub>1-5</sub> のアルキル基、置換アルキル基、脂環族、置換脂環族、

芳香族、又は置換芳香族を表す)

一般式

【0084】

【化75】



(式中、l は 0~95mol%、m は 1~95mol%、

n は 5~50mol% ;

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 及び R<sub>4</sub> は、H、ハロゲン、

C<sub>1-4</sub> のアルキル基、C<sub>1-4</sub> の置換化アルキル基、

ニトリル基、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COOR<sub>5</sub> (n=0-1)、

又は -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COOR<sub>6</sub> (n=0-1) を表し ;

R<sub>5</sub> は C<sub>1-5</sub> のアルキル基、C<sub>1-5</sub> の置換アルキル基、

脂環族、置換脂環族、芳香族、又は置換芳香族を表し ;

R<sub>6</sub> は -OtBu、-OCOOtBu、

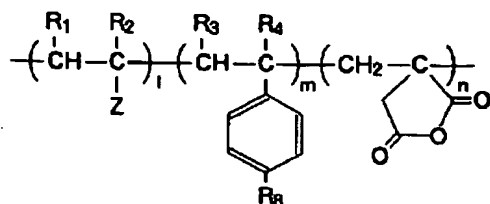
又は -COOt-Amyl を表す。)

一般式

【0085】

【化76】

53



(式中、 $l$  は 0~95mol%、 $m$  は 1~95mol%、 $n$  は 5~50mol% ;  
 $Z$  はベンゼン環、置換ベンゼン環、ニトリル基、  
 $-OR_7$ 、 $-COR_7$ 、又は  $-OCOR_7$  を表し ;  
 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  は、H、ハロゲン、  
 $C_{1-4}$  のアルキル基、 $C_{1-4}$  の置換化アルキル基、  
ニトリル基、 $-(CH_2)_nCOOR_5$  ( $n=0-1$ )、  
又は  $-(CH_2)_nCOOR_6$  ( $n=0-1$ ) を表し ;  
 $R_8$  は  $-OtBu$ 、 $-OCOtBu$ 、  
又は  $-COOt-Amyl$  を表す。)

等がある。ここで、いわゆる脂環族としては、アダマンチル、ノルボルニル、シクロヘキシル、トリシクロ

[5. 2. 1. 0] デカン骨格等を一部に有する構造が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0086】また、酸によりアルカリ可溶性基を生じる基としては、 $t$ -ブチルエステル、 $t$ -アミルエステル、 $t$ -ブチルエーテル、 $t$ -BOC、テトラヒドロピラニルエステル、テトラヒドロピラニルエーテル、3-オキシシクロヘキシルエステル、ジメチルベンジルエステル等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0087】即ち、上記の放射線感光材料を用いてレジストを形成し、このレジストの被処理基板上への塗布、プリベーク、露光、ポストベーク、現像等を行うことにより、微細パターンを安定して形成することができる。また更に、より安定したパターンニング特性を得るには、現像液を改善することも必要である。化学増幅レジストには、環境中のアミン等の汚染によりプロトン酸が表層部で失活し、現像液に対して難溶化するという特有の問題がある。このため、表層部と内部との溶解度差を生じ、安定したパターンができない大きな要因になっている。特に炭化水素であるアダマンチル基や  $t$ -ブチル基等の疎水性の強い基は、現像液への溶解を阻害する効果があり、表面不溶化の影響は大きい。

【0088】従って、現像液に有機アルカリ水溶液とイソプロピルアルコールの混合液を用いることにより、溶解性が著しく増大し、表層部と内部との溶解度差が小さくなるため、安定したパターンニングが可能となる。尚、添加するアルコールとしては、イソプロピルアルコールが最も効果があり、メタノールやエタノールでは、クラックを生じ、剥がれが目立った。また、この混合現像液

54

を用いることにより、感度は1桁以上上昇し、現像時にかかる歪みも小さくなるため、密着性も大幅に改善した。

【0089】また、この現像液が、イソプロピルアルコールを5vol%~95vol%含むことが望ましいとしたのは、5mol%未満では、感度が向上せず、95mol%を越えると、クラックやひび割れを生じ易いからである。また、脂環族を含むアクリル酸エステル構造又はメタクリル酸エステル構造をもつ材料と、エステル部に極性の高いユニットをもつアクリル酸エステル構造又はエステル部に極性の高いユニットをもつメタクリル酸エステル構造をもつ材料とを含む重合体は、ベースポリマの極性を高くなるので脂環族による非常に強い疎水性を和らげることができる。その結果、炭化水素系の保護膜との間に極性の差が生じるので、レジスト膜を溶解させることなく保護膜を塗布することができる。従って、これにより所望のサイズのパターンを形成することができる。

【0090】導入する極性の高い構造としては、ケトン、アルコール、エーテル、エステル、カルボン酸、酸無水化合物、又はこれらの構造の一部の原子が硫黄、窒素、若しくはハロゲンで置換された構造等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。極性構造を有する材料を導入する割合は、少なくとも1~50mol%程度必要であり、好ましくは20%以上必要である。

【0091】また、無水イタコン酸を含むレジストでは、無水イタコン酸の強い極性のため、疎水性の強い炭化水素基を含むにも係わらず、保護膜として従来不可能であった炭化水素系ポリマをレジスト上に塗布することが可能である。こうした保護膜をレジスト上に形成することにより、化学増幅型レジスト特有の問題であるPED (Post Exposure Delay) を防止することが可能となる。

【0092】また、保護膜の塗布溶媒としては、分子量の大きな炭化水素系の溶媒を用いることで、より確実に保護膜を塗布することが可能となった。塗布溶媒としては、あまり沸点の低いものではウェーハ上に保護膜を均一に塗布することが困難である。このため、沸点が100℃以上のものが好ましい。具体的には、リモネン、1, 5-シクロオクタジエン、1-デセン、 $t$ -ブチルシクロヘキサン、 $p$ -シメン、ドデシルベンゼン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0093】また、炭化水素ポリマとしては、オレフィン、ジエン等が挙げられるが、露光波長に対して透明で、前述の塗布溶媒に溶けるものであれば、これらに限定されるものではない。また、脂環族としては、シクロヘキサン、ノルボルナン、アダマンタン、トリシクロ

[5. 2. 1. 0] デカン骨格をもつ構造が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

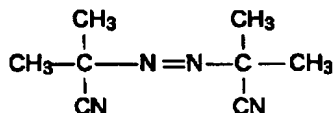
【0094】

## 【実施例】

【実施例 1】メタクリル酸アダマンチルモノマとアクリル酸 t-ブチルモノマとを 1 : 1 で仕込み、5 mol / l のトルエン溶液とし、重合開始剤として構造式

【0095】

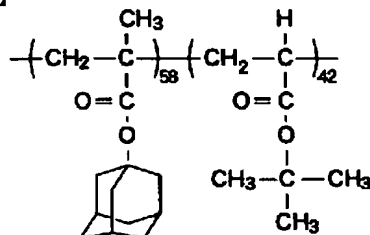
【化 77】



で示される AIBN (アゾイソブチロニトリル) を 20 mol % 添加した。その後、温度 80℃ で約 8 時間重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0096】

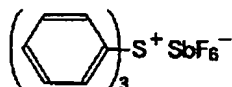
【化 78】



で示される組成比 58 : 42、重量平均分子量 (Mw) 5100、分散度 (Mw/Mn) 1.43 の共重合体が得られた。このポリマのガラス転移温度は、熱分析によると 126℃ であった。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0097】

【化 79】



で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオアンチモンを 15 wt % 添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりハードベークしたノボラック樹脂で被覆されたウェーハ上に 0.7 μm 厚に塗布し、ホットプレート上で温度 60℃、100 秒間のプリベークを行った。

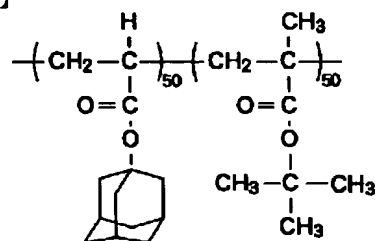
【0098】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜を KrF エキシマステッパ (ニコン製、NA=0.45) で露光した後、温度 100℃、60 秒間の PEB (Post Exposure Bake) を行った。続いて、アルカリ水溶液である NMD-3 (東京応化製) を用いて 60 秒間現像し、純水で 30 秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギー E<sub>th</sub> は 50 mJ / cm<sup>2</sup> であった。また解像力は照射線量 130 mJ / cm<sup>2</sup> で、0.45 μm 幅の L & S (line and space) パターンを示した。

【実施例 2】アクリル酸アダマンチルモノマとメタク

リル酸 t-ブチルモノマとを 1 : 1 で仕込み、5 mol / l のトルエン溶液とし、重合開始剤として AIBN を 20 mol % 添加した。その後、温度 80℃ で約 8 時間重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0099】

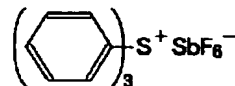
【化 80】



で示される組成比 50 : 50、重量平均分子量 4180、分散度 1.59 の共重合体が得られた。このポリマのガラス転移温度は、熱分析によると 94℃ であった。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0100】

【化 81】



で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオアンチモンを 15 wt % 添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりハードベークしたノボラック樹脂で被覆されたウェーハ上に 0.7 μm 厚に塗布し、ホットプレート上で温度 60℃、100 秒間のプリベークを行った。

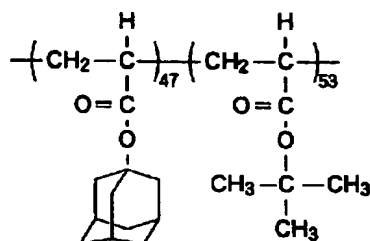
【0101】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜を KrF エキシマステッパで露光した後、温度 100℃、60 秒間の PEB を行った。続いて、アルカリ水溶液である NMD-3 を用いて 60 秒間現像し、純水で 30 秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギー E<sub>th</sub> は 81 mJ / cm<sup>2</sup> であった。また、解像力は 0.50 μm 幅の L & S パターンを示した。

【実施例 3】アクリル酸アダマンチルモノマとアクリル酸 t-ブチルモノマとを 1 : 1 で仕込み、5 mol / l のトルエン溶液とした後、重合開始剤として AIBN を 20 mol % 添加した。その後、温度 80℃ で約 8 時間重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0102】

【化 82】

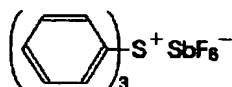
57



で示される組成比47:53、重量平均分子量4610、分散度1.83の共重合体が得られた。このポリマのガラス転移温度は、熱分析によると72℃であった。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0103】

【化83】



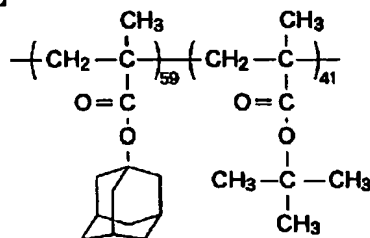
で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンを15wt%添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりハードベークしたノボラック樹脂で被覆されたウェーハ上に0.7μm厚に塗布し、ホットプレート上で温度60℃、100秒間のプリベークを行った。

【0104】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度100℃、60秒間のPEBを行った。続いて、アルカリ水溶液であるNMD-3を用いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギーEthは37mJ/cm<sup>2</sup>であり、解像力は0.50μm幅のL&Sパターンを示した。

【比較例1】メタクリル酸アダマンチルモノマとメタクリル酸t-ブチルモノマとを1:1で仕込み、5mol/lのトルエン溶液とし、重合開始剤としてAIBNを20mol%添加した。その後、温度80℃で約8時間重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0105】

【化84】



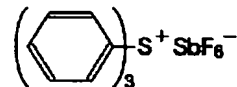
で示される組成比59:41、重量平均分子量3351、分散度1.31の共重合体が得られた。このポリマのガラス転移温度は、熱分析によつては検出できなかった。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

58

た。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0106】

【化85】



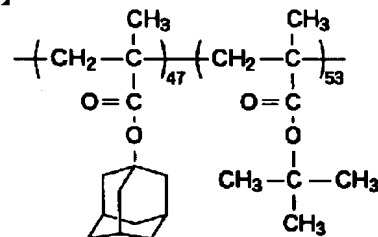
で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンを15wt%添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりハードベークしたノボラック樹脂で被覆されたウェーハ上に0.7μm厚に塗布し、ホットプレート上で温度60℃、100秒間のプリベークを行った。

【0107】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度100℃、60秒間のPEBを行った。続いて、アルカリ水溶液であるNMD-3を用いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスした。このとき、現像は進まず、全くパターンを得ることはできなかった。

【比較例2】メタクリル酸アダマンチルモノマとメタクリル酸t-ブチルモノマとを1:1で仕込み、5mol/lのトルエン溶液とし、重合開始剤としてAIBNを5mol%添加した。その後、温度80℃で約8時間重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0108】

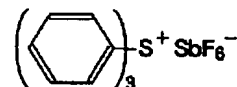
【化86】



で示される組成比47:53、重量平均分子量19000、分散度1.51の共重合体が得られた。このポリマのガラス転移温度は、熱分析によつては検出できなかった。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0109】

【化87】



で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンを15wt%添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりハードベークしたノボラック樹脂で被覆されたウェーハ上に0.7μm厚に塗布し、ホットプレート上で温度60℃、100

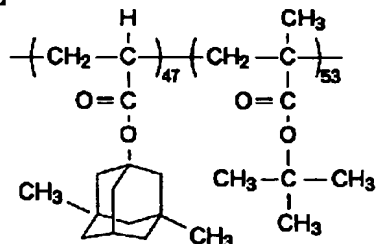
秒間のプリベークを行った。

【0110】 こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度100℃、60秒間のPEBを行った。続いて、アルカリ水溶液であるNMD-3を用いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスした。このとき、照射線量102mJ/cm<sup>2</sup>で残膜は10%程度に減少したが、更に高い露光量を与えても残膜は完全にはなくならなかった。

【実施例 4】 アクリル酸ジメチルアダマンチルモノマとメタクリル酸t-ブチルモノマとを1:1で仕込み、5mol/lのトルエン溶液とし、重合開始剤としてAIBNを20mol%添加した。その後、温度80℃で約8時間重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0111】

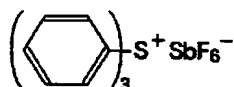
【化88】



で示される組成比47:53、重量平均分子量3650、分散度1.64の共重合体を得られた。このポリマのガラス転移温度は、熱分析によると66℃であった。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0112】

【化89】



で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフクロアンチモンを15wt%添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりハードベークしたノボラック樹脂で被覆されたウェーハ上に0.7μm厚に塗布し、ホットプレート上で温度60℃、100秒間のプリベークを行った。

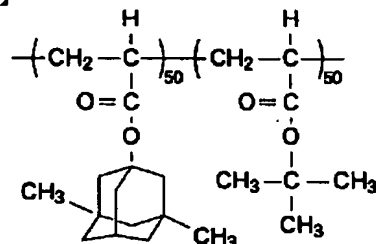
【0113】 こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度100℃、60秒間のPEBを行った。続いて、アルカリ水溶液であるNMD-3を用いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギーEthは81mJ/cm<sup>2</sup>であった。得られた最小解像パターンは、0.35μm幅のL&Sであった。

【実施例 5】 アクリル酸ジメチルアダマンチルモノマとアクリル酸t-ブチルモノマとを1:1で仕込み、5mol/lのトルエン溶液とし、重合開始剤としてAIBN

BNを20mol%添加した。その後、温度80℃で約8時間重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0114】

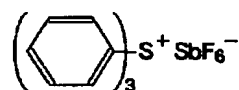
【化90】



で示される組成比50:50、重量平均分子量4050、分散度1.71の共重合体を得られた。このポリマのガラス転移温度は、熱分析によると47℃であった。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0115】

【化91】



で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフクロアンチモンを15wt%添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりハードベークしたノボラック樹脂で被覆されたウェーハ上に0.7μm厚に塗布し、ホットプレート上で温度60℃、100秒間のプリベークを行った。

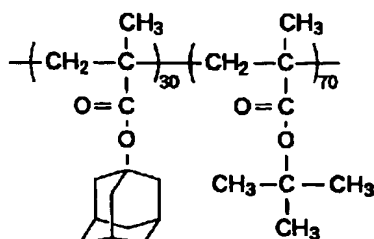
【0116】 こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度100℃、60秒間のPEBを行った。続いて、アルカリ水溶液であるNMD-3を用いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギーEthは81mJ/cm<sup>2</sup>であった。得られた最小解像パターンは、0.30μm幅のL&Sであった。

【比較例 3】 メタクリル酸アダマンチルモノマとメタクリル酸t-ブチルモノマとを3:7で仕込み、5mol/lのトルエン溶液とし、重合開始剤としてAIBNを20mol%添加した。その後、温度80℃で約8時間重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0117】

【化92】

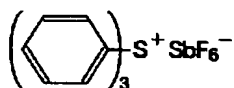
61



で示される組成比 30 : 70、重量平均分子量 8400、分散度 1.61 の共重合体が得られた。このポリマのガラス転移温度は、熱分析によっては検出できなかった。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0118】

【化93】



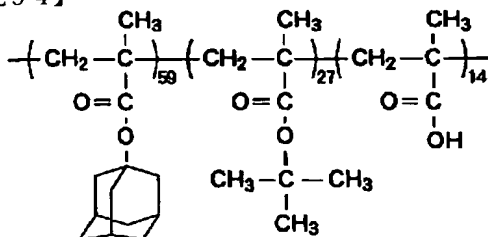
で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンを 15 wt % 添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりハードベークしたノボラック樹脂で被覆されたウェーハ上に 0.7 μm 厚に塗布し、ホットプレート上で温度 60℃、100 秒間のプリベークを行った。

【0119】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜を KrF エキシマステッパで露光した後、温度 100℃、60 秒間の PEB を行った。続いて、アルカリ水溶液である NMD-3 を用いて 60 秒間現像し、純水で 30 秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギー Eth は 81 mJ / cm<sup>2</sup> であった。このとき残っていた最小解像パターンは 0.50 μm 幅の L & S であり、それ以下のパターンは剥がれてなかった。

【実施例 6】メタクリル酸アダマンチルモノマとメタクリル酸 t-ブチルモノマとメタクリル酸とを 2 : 1 : 1 の割合で仕込み、0.5 mol / l の 1,4-ジオキサン (1,4-dioxane) 溶液とし、重合開始剤として AIBN を 20 mol % 添加した。その後、温度 80℃ で約 8 時間重合した。重合終了後、n-ヘキサン (n-hexane) で沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0120】

【化94】

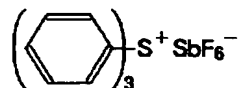


62

で示される組成比 59 : 27 : 14、重量平均分子量 6242、分散度 2.14 の三元共重合体が得られた。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0121】

【化95】



で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンを 15 wt % 添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりハードベークしたノボラック樹脂で被覆されたウェーハ上に 0.7 μm 厚に塗布し、ホットプレート上で 100 秒間のプリベークを行った。

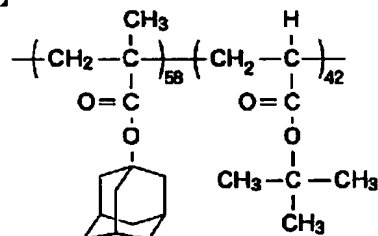
【0122】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜を KrF エキシマステッパで露光した後、温度 100℃、60 秒間の PEB を行った。続いて、アルカリ水溶液である NMD-3 を用いて 60 秒間現像し、純水で 30 秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギー Eth は 100 mJ / cm<sup>2</sup> であり、解像力は 0.45 μm 幅の L & S パターンを示した。

【実施例 7】上記実施例 6 において得られた 1 μm の大きさのホールパターンのプロファイルを観察した結果、表面不溶化層は見られなかった。また、露光した後、45 分間放置して PEB を行った場合もパターンは形成されていた。

【比較例 4】メタクリル酸アダマンチルモノマとメタクリル酸 t-ブチルモノマとを 1 : 1 で仕込み、5 mol / l のトルエン溶液とし、重合開始剤として AIBN を 20 mol % 添加した。その後、温度 80℃ で約 8 時間重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0123】

【化96】

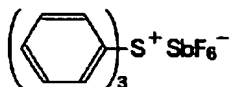


で示される組成比 58 : 42、重量平均分子量 5100、分散度 1.43 の共重合体が得られた。このポリマのガラス転移温度は、熱分析によると 126℃ であった。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0124】

【化97】

63



で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフクロアンチモンを15wt%添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりハードベークしたノボラック樹脂で被覆されたウェーハ上に0.7μm厚に塗布し、ホットプレート上で温度60℃、100秒間のプリベークを行った。

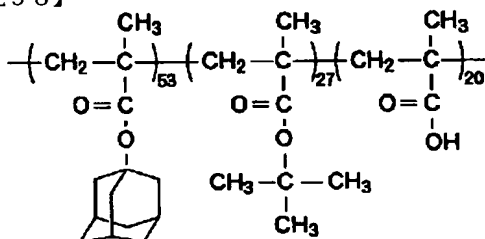
【0125】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度100℃、60秒間のPEBを行った。続いて、アルカリ水溶液であるNMD-3を用いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギーE<sub>th</sub>は50mJ/cm<sup>2</sup>であり、0.45μm幅のL&Sパターンを130mJ/cm<sup>2</sup>で解像した。1μmのホールパターンのプロファイルは、表面不溶化層による「ひさし」を生じた。

【比較例 5】上記比較例4において、また、露光後、45分間放置してPEBを行ったところ、パターン上部の半分程度が表面不溶化層で覆われていた。そのため、パターンの形成ができなくなった。

【実施例 8】メタクリル酸アダマンチルモノマとメタクリル酸t-ブチルモノマとメタクリル酸とを2:1:2の割合で仕込み、0.5mol/lの1,4-ジオキサン溶液とし、重合開始剤としてAIBNを20mol%添加した。その後、温度80℃で約8時間重合した。重合終了後、n-ヘキサンで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0126】

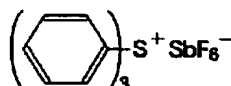
【化98】



で示される組成比53:27:20、重量平均分子量4523、分散度1.92の三元共重合体得られた。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0127】

【化99】



で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフクロアンチモンを15wt%添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりハードベーク

64

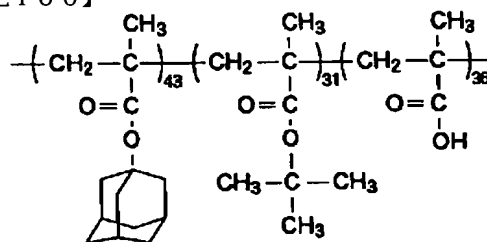
したノボラック樹脂で被覆されたウェーハ上に0.7μm厚に塗布し、ホットプレート上で温度130℃、100秒間のプリベークを行った。

【0128】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度130℃、60秒間のPEBを行った。続いて、アルカリ水溶液であるNMD-3を20倍量の純水で薄めた溶液に90秒間浸漬して現像し、更に純水で30秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギーE<sub>th</sub>は57mJ/cm<sup>2</sup>であり、解像力は0.30μm幅のL&Sパターンを示した。

【比較例 6】メタクリル酸アダマンチルモノマとメタクリル酸t-ブチルモノマとメタクリル酸とを2:1:4の割合で仕込み、0.5mol/lの1,4-ジオキサン溶液とし、重合開始剤としてAIBNを20mol%添加した。その後、温度80℃で約8時間重合した。重合終了後、n-ヘキサンで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0129】

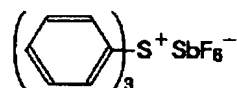
【化100】



で示される組成比43:31:36、重量平均分子量4115、分散度1.95の三元共重合体得られた。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0130】

【化101】



で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフクロアンチモンを15wt%添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりハードベークしたノボラック樹脂で被覆されたウェーハ上に0.7μm厚に塗布し、ホットプレート上で温度130℃、100秒間のプリベークを行った。

【0131】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度130℃、60秒間のPEBを行った。続いて、アルカリ水溶液であるNMD-3を20倍量の純水で薄めた溶液に90秒間浸漬したところ、30秒でレジスト膜が消失した。

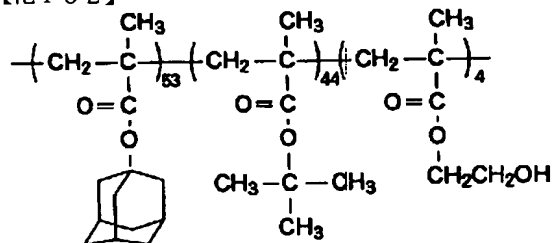
【実施例 9】構造式

【0132】



65

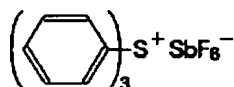
【化102】



で示される組成比53:44:4、重量平均分子量8800、分散度1.84のメタクリル酸アダマンチルメタクリル酸t-ブチルメタクリル酸ヒドロキシエチル共重合体に、酸発生剤として構造式

【0133】

【化103】



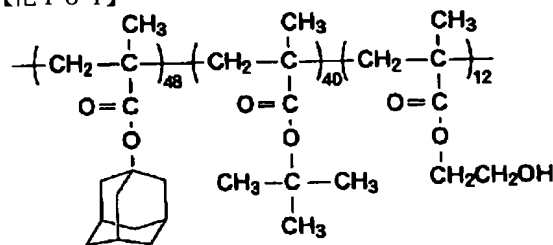
で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオアンチモンを15wt%添加して、シクロヘキサノン溶媒を調整した。これをHMDS（ヘキサメチルジシラン）処理を施したSiウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で温度60℃、20分間のベークを行い、厚さ0.65μmのレジスト膜を形成した。

【0134】こうして得られたレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度130℃、60秒間のPEBを行った。続いて、2.38%のTMAH（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド）水溶液で現像した。このとき、照射線量110mJ/cm<sup>2</sup>で、0.4μm幅のL&Sパターンを解像した。

【実施例 10】構造式

【0135】

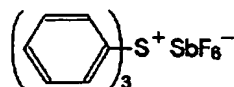
【化104】



で示される組成比48:40:12、重量平均分子量8400、分散度1.94のメタクリル酸アダマンチルメタクリル酸t-ブチルメタクリル酸ヒドロキシエチル共重合体に、酸発生剤として構造式

【0136】

【化105】



66

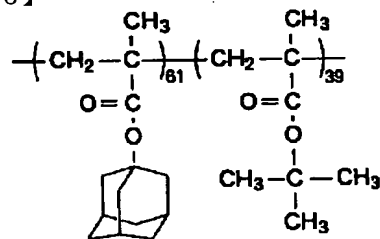
で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオアンチモンを15wt%添加して、シクロヘキサノン溶媒を調整した。これをHMDS処理を施したSiウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で温度60℃、20分間のベークを行い、厚さ0.65μmのレジスト膜を形成した。

【0137】こうして得られたレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度130℃、60秒間のPEBを行った。続いて、2.38%のTMAH水溶液で1分間現像した。このとき、照射線量40mJ/cm<sup>2</sup>で、0.4μm幅のL&Sパターンを解像した。

【比較例 7】構造式

【0138】

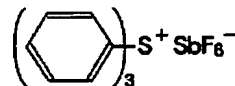
【化106】



で示される組成比61:39、重量平均分子量7900、分散度1.82のメタクリル酸アダマンチルメタクリル酸t-ブチル共重合体に、酸発生剤として構造式

【0139】

【化107】



で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオアンチモンを15wt%添加して、シクロヘキサノン溶媒を調整した。これをスピンコート法によりハードベークしたノボラック樹脂で被覆されたウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で温度60℃、20分間のベークを行い、厚さ0.65μmのレジスト膜を形成した。

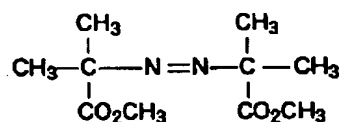
【0140】こうして得られたレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度100℃、60秒間のPEBを行った。続いて、2.38%のTMAH水溶液で1分間現像した。このとき、照射線量380mJ/cm<sup>2</sup>で、0.4μm幅のL&Sパターンを解像した。しかし、再現性はなかった。

【実施例 11】メタクリル酸アダマンチルモノマとイタコン酸ジt-ブチルモノマとを1:3で仕込み、重合開始剤として構造式

【0141】

【化108】

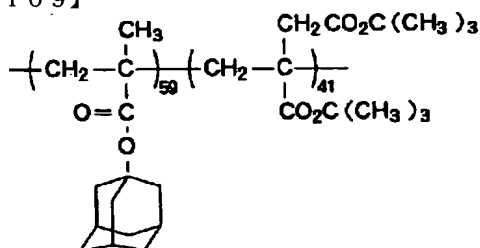
67



で示されるMAIB（ジメチル2、2-アゾイソビスブチレート）を20mol%添加した。その後、温度80℃で約3時間塊状重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0142】

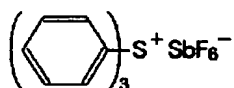
【化109】



で示される組成比59：41、重量平均分子量9357、分散度2.44の共重合体を得られた。次に、こう

【0143】

【化110】



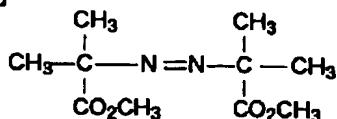
で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオアンチモンを15wt%添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピコート法によりHMDS処理したSiウェーハ上に0.7μm厚に塗布し、ホットプレート上で温度60℃、100秒間のプリベークを行った。

【0144】 こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度100℃、60秒間のPEBを行った。続いて、アルカリ水溶液であるNMD-3を用いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギーEthは5.6mJ/cm<sup>2</sup>であった。また、解像力は、7mJ/cm<sup>2</sup>で0.45μm幅のL&Sパターンを示した。

【比較例 8】 メタクリル酸アダマンチルモノマとメタクリル酸ジ-tert-ブチルモノマとを1：1で仕込み、重合開始剤として構造式

【0145】

【化111】



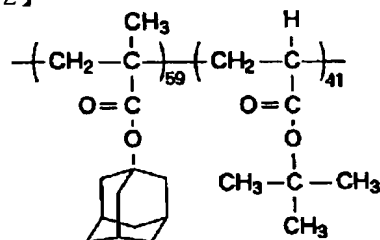
で示されるMAIBを20mol%添加した。その後、

68

トルエンを反応溶媒として、温度80℃で約8時間塊状重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0146】

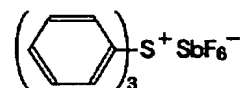
【化112】



で示される組成比59：41、重量平均分子量6061、分散度1.24の共重合体を得られた。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0147】

【化113】



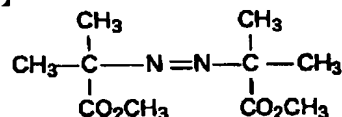
で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオアンチモンを15wt%添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピコート法によりHMDS処理したSiウェーハ上に0.7μm厚に塗布し、ホットプレート上で温度60℃、100秒間のプリベークを行った。

【0148】 こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度100℃、60秒間のPEBを行った。続いて、アルカリ水溶液であるNMD-3を用いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギーEthは25.1mJ/cm<sup>2</sup>であった。また、解像力は、41mJ/cm<sup>2</sup>で0.5μm幅のL&Sパターンを示した。

【実施例 12】 イタコン酸ジ-tert-ブチルモノマに、重合開始剤として構造式

【0149】

【化114】

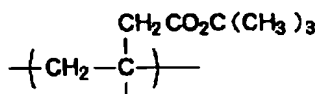


で示されるMAIBを20mol%添加した。その後、温度80℃で約9.5時間塊状重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0150】

【化115】

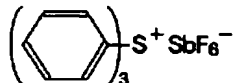
69



で示される重量平均分子量6061、分散度1.24の重合体が得られた。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0151】

【化116】



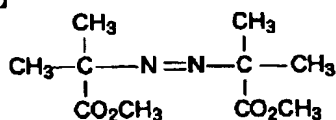
で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオアンチモンを15wt%添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりHMDS処理したSiウェーハ上に0.7μm厚に塗布し、ホットプレート上で温度60℃、100秒間のプリベークを行った。

【0152】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度100℃、60秒間のPEBを行った。続いて、アルカリ水溶液であるNMD-3を用いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギーEthは7mJ/cm<sup>2</sup>であった。また、解像力は、11mJ/cm<sup>2</sup>で0.5μm幅のL&Sパターンを示した。

【実施例 13】メタクリル酸アダマンチルモノマとフマル酸ジ-tert-ブチルモノマとを1:3で仕込み、重合開始剤として構造式

【0153】

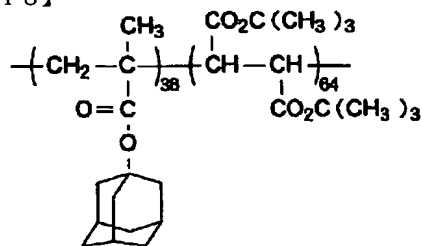
【化117】



で示されるMAIBを20mol%添加した。その後、温度80℃で約2.5時間塊状重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0154】

【化118】



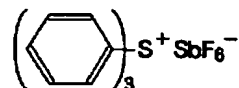
で示される組成比36:64、重量平均分子量22645、分散度2.44の共重合体が得られた。次に、こう

70

して合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0155】

【化119】



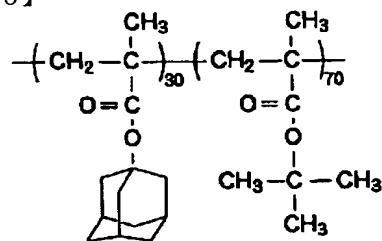
で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオアンチモンを15wt%添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりHMDS処理したSiウェーハ上に0.7μm厚に塗布し、ホットプレート上で温度60℃、100秒間のプリベークを行った。

【0156】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度100℃、60秒間のPEBを行った。続いて、アルカリ水溶液であるNMD-3を用いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギーEthは5mJ/cm<sup>2</sup>であった。また、解像力は、9mJ/cm<sup>2</sup>で0.5μm幅のL&Sパターンを示した。

【比較例 9】構造式

【0157】

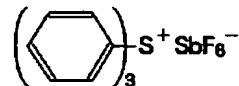
【化120】



で示される組成比30:70、重量平均分子量8400、分散度1.61のメタクリル酸アダマンチル-メタクリル酸tert-ブチル共重合体に、重合開始剤として構造式

【0158】

【化121】



で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオアンチモンを15wt%添加して、シクロヘキサノン溶媒を調整した。この溶液をスピンコート法によりハードベークしたノボラック樹脂で被覆されたウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で温度60℃、100秒間のプリベークを行い、厚さ0.7μmのレジスト膜を形成した。

【0159】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度100℃、60秒間のPEBを行った。続いて、2.38%の

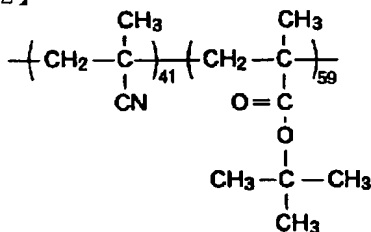
71

TMAH水溶液で現像した。このときの照射線量の閾値エネルギー $E_{th}$ は $15\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であった。また、 $42\text{ mJ}/\text{cm}^2$ で $0.4\text{ }\mu\text{m}$ 幅のL&Sパターンを解像したが、再現性は得られなかった。

【実施例 14】メタクリロニトリルモノマとメタクリル酸 $t$ -ブチルモノマとを1:1で仕込み、 $5\text{ mol/l}$ の溶媒1, 4-ジオキサンと $1\text{ mol}\%$ の重合開始剤AIBNを添加した後、温度 $80^\circ\text{C}$ で約8時間重合した。重合終了後、メタノールと水の溶液（メタノール：水=2:1）で沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0160】

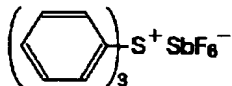
【化122】



で示される組成比41:59、重量平均分子量16400、分散度1.77の共重合体を得られた。この共重合体の透過率は、膜厚 $1\text{ }\mu\text{m}$ のとき、KrFレーザ波長において98%であった。次に、この共重合体を13wt%のシクロヘキサノン溶液とし、この溶液に光酸発生剤として構造式

【0161】

【化123】



で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンをポリマに対して15wt%添加して、レジスト溶液とした。この溶液をHMDS処理を施したSiウェハー上にスピンコート法により塗布し、ホットプレート上で温度 $100^\circ\text{C}$ 、100秒間のベークを行い、厚さ $0.7\text{ }\mu\text{m}$ のレジスト膜を形成した。

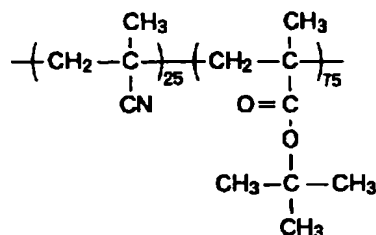
【0162】こうして得られたレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度 $100^\circ\text{C}$ 、60秒間のPEBを行った。続いて、2.38%のTMAH水溶液に60秒間浸漬して現像した。その結果、照射線量 $70\text{ mJ}/\text{cm}^2$ で、 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 幅のL&Sパターンを解像した。

【実施例 15】メタクリロニトリルモノマとメタクリル酸 $t$ -ブチルモノマとを3:7で仕込み、 $5\text{ mol/l}$ の溶媒1, 4-ジオキサンと $1\text{ mol}\%$ の重合開始剤AIBNを添加した後、温度 $80^\circ\text{C}$ で約8時間重合した。重合終了後、メタノールと水の溶液（メタノール：水=2:1）で沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0163】

【化124】

72

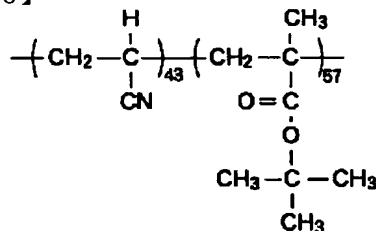


で示される組成比25:75、重量平均分子量18800、分散度1.73の共重合体を得られた。この共重合体の透過率は、膜厚 $1\text{ }\mu\text{m}$ のとき、KrFレーザ波長において98%であった。次に、この共重合体を用いて、上記実施例14と同様の手順でパターン形成を行った。その結果、 $0.35\text{ }\mu\text{m}$ 幅のL&Sパターンを解像した。

【実施例 16】メタクリロニトリルモノマとメタクリル酸 $t$ -ブチルモノマとを1:1で仕込み、 $5\text{ mol/l}$ の溶媒1, 4-ジオキサンと $1\text{ mol}\%$ の重合開始剤AIBNを添加した後、温度 $80^\circ\text{C}$ で約8時間重合した。重合終了後、メタノールと水の溶液（メタノール：水=2:1）で沈澱精製を行った。その結果、組成比43:57、重量平均分子量31800、分散度1.53の構造式

【0164】

【化125】

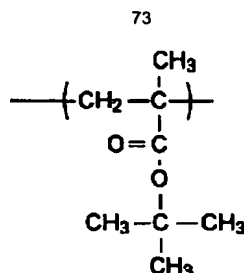


で示される組成比43:57、重量平均分子量31800、分散度1.53の共重合体を得られた。次に、この共重合体を用いて、上記実施例14と同様の手順でパターン形成を行った。その結果、 $0.35\text{ }\mu\text{m}$ 幅のL&Sパターンを解像した。

【比較例 10】メタクリル酸 $t$ -ブチルモノマを、 $5\text{ mol/l}$ の溶媒1, 4-ジオキサンと $1\text{ mol}\%$ の重合開始剤AIBNを添加した後、温度 $80^\circ\text{C}$ で約8時間重合した。重合終了後、メタノールと水の溶液（メタノール：水=2:1）で沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0165】

【化126】

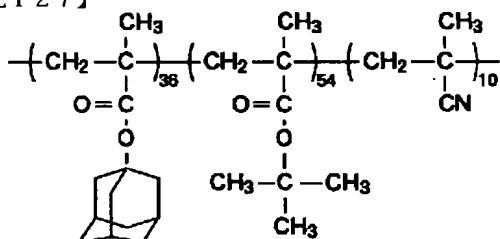


で示される重量平均分子量36000、分散度1.82  
10 のホモポリマが得られた。次に、この共重合体を用い  
て、上記実施例14と同様の手順でパターン形成を行っ  
た。その結果、1μm幅以下のL&Sパターンは剥がれ  
を生じた。

【実施例 17】メタクリロニトリルとメタクリル酸 t  
ブチル、更にメタクリル酸アダマンチルの3種のモノ  
マとを1:2:1で仕込み、1mol/lの溶媒1, 4  
-ジオキサンと1mol%の重合開始剤AIBNを添加  
した後、温度80℃で約8時間重合した。重合終了後、  
メタノールと水の溶液（メタノール：水=2:1）で沈  
澱精製を行った。その結果、構造式

【0166】

【化127】



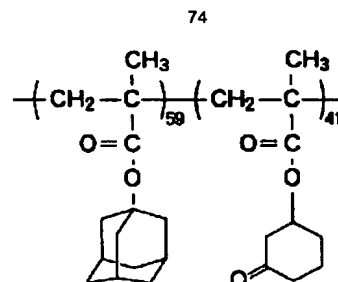
で示される組成比10:54:36、重量平均分子量5  
750、分散度1.21の三元共重合体を得られた。次  
に、この共重合体を用いて、上記実施例14と同様の手  
順でパターン形成を行った。その結果、照射線量250  
mJ/cm<sup>2</sup>で、0.7μm幅のL&Sパターンを解像  
した。

【比較例 11】組成比70:30のメタクリル酸 t  
ブチルとメタクリル酸アダマンチルの共重合体を用い  
て、上記実施例14と同様の手順でパターン形成を行っ  
た。その結果、パターンは完全に剥がれてしまい、全く  
残らなかった。

【実施例 18】構造式

【0167】

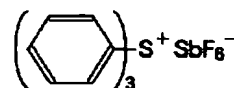
【化128】



で示される組成比41:59、重量平均分子量1390  
0、分散度1.51のメタクリル酸アダマンチルとメタ  
クリル酸3-オキソシクロヘキシルとの共重合体を15  
wt%のシクロヘキサノン溶液とし、この溶液に、光酸  
発生剤として構造式

【0168】

【化129】



で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフクロア  
ンチモンをポリマに対して15wt%添加して、レジス  
ト溶液とした。この溶液をスピコート法によりハード  
ベークしたノボラック樹脂で被覆されたウェーハ上に塗  
布し、ホットプレート上で温度100℃、100秒間の  
ベークを行い、厚さ0.7μmのレジスト膜を形成し  
た。

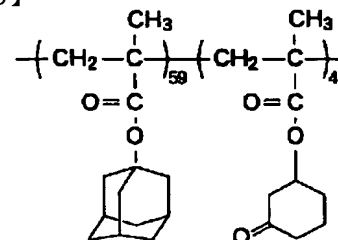
【0169】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜  
をKrFエキシマステッパで露光した後、温度100  
℃、60秒間のPEBを行った。続いて、2.38%の  
TMAH水溶液とイソプロピルアルコールとを体積比  
1:1で混合した混合液に60秒間浸漬して現像した。  
その結果、照射線量26mJ/cm<sup>2</sup>で、0.25μm  
幅のL&Sパターンを解像した。

【比較例 12】上記実施例18と同様の工程によりP  
EBを行ったウェーハを、2.38%のTMAH水溶液  
に60秒間浸漬して現像したところ、最小解像パターン  
は0.45μm幅のL&Sであった。

【実施例 19】構造式

【0170】

【化130】



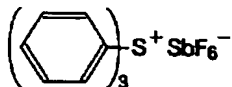
で示される組成比41:59、重量平均分子量1390  
0、分散度1.51のメタクリル酸アダマンチルとメタ  
クリル酸3-オキソシクロヘキシルとの共重合体を15  
wt%のシクロヘキサノン溶液とし、この溶液に、光酸  
発生剤として構造式

75

w t % のシクロヘキサノン溶液とし、この溶液に、光酸発生剤として構造式

【0171】

【化131】



で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフクロアンチモンをポリマに対して10wt%添加して、レジスト溶液とした。この溶液をHMDS（ヘキサメチルジシラン）処理を施したSiウェーハ上にスピンコート法により塗布し、ホットプレート上で温度100℃、100秒間のベークを行い、厚さ0.7μmのレジスト膜を形成した。

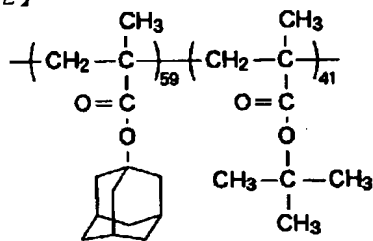
【0172】 こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度100℃、60秒間のPEBを行った。続いて、2.38%のTMAH水溶液とイソプロピルアルコールとを体積比4：1で混合した混合液に60秒間浸漬して現像した。その結果、照射線量32mJ/cm<sup>2</sup>で、0.30μm幅のL&Sパターンを解像した。

【比較例 13】 上記実施例19と同様の工程によりPEBを行ったウェーハを、2.38%のTMAH水溶液に60秒間浸漬して現像したところ、1μm以下のパターンは全て剥がれてしまった。

【実施例 20】 メタクリル酸ジメチルアダマンチルモノマとメタクリル酸t-ブチルモノマとを1：1で仕込み、5mol/lのトルエン溶液とし、重合開始剤としてAIBNを20mol%添加した。その後、温度80℃で約8時間重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0173】

【化132】

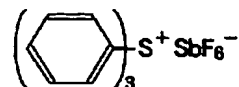


で示される組成比59：41、重量平均分子量3351、分散度1.31の共重合体が得られた。このポリマのガラス転移温度は、熱分析によっては検出できなかった。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0174】

【化133】

76



で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフクロアンチモンを15wt%添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりハードベークしたノボラック樹脂で被覆されたウェーハ上に0.7μm厚に塗布し、ホットプレート上で温度60℃、100秒間のプリベークを行った。

【0175】 こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度100℃、60秒間のPEBを行った。続いて、アルカリ水溶液であるNMD-3とイソプロピルアルコールとを体積比1：1で混合した混合液を用いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギーE<sub>th</sub>は8mJ/cm<sup>2</sup>であった。得られた最小解像パターンは、0.30μm幅のL&Sであった。

【実施例 21】 現像液として、上記実施例20で用いた混合液に代えて、NMD-3とイソプロピルアルコールとを体積比3：1で混合した混合液を用いると、照射線量42mJ/cm<sup>2</sup>で、0.40μm幅のL&Sパターンを解像した。

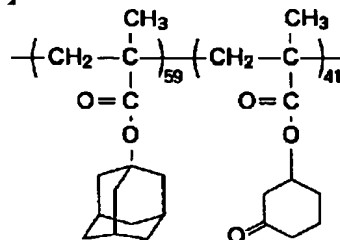
【実施例 22】 現像液として、上記実施例20で用いた混合液に代えて、NMD-3とイソプロピルアルコールとを体積比9：1で混合した混合液を用いると、照射線量98mJ/cm<sup>2</sup>で、0.40μm幅のL&Sパターンを解像した。

【比較例 14】 現像液として、上記実施例20で用いた混合液に代えて、イソプロピルアルコールを用いたところ、パターンは剥がれてしまい、全く残っていなかった。

【実施例 23】 構造式

【0176】

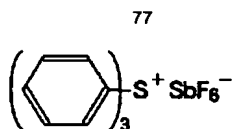
【化134】



で示される組成比41：59、重量平均分子量13900、分散度1.51のメタクリル酸アダマンチルとメタクリル酸3-オキソシクロヘキシルとの共重合体を15wt%のシクロヘキサノン溶液とし、この溶液に、光酸発生剤として構造式

【0177】

【化135】



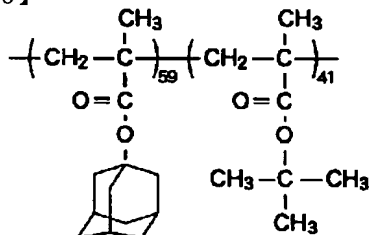
で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフクロアンチモンをポリマに対して 1 w t % 添加して、レジスト溶液とした。この溶液をスピンコート法によりハードベークしたノボラック樹脂で被覆されたウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で温度 100℃、100 秒間のベークを行い、厚さ 0.7 μm のレジスト膜を形成した。

【0178】 10 こうして得られたウェーハ上のレジスト膜を K r F エキシマステッパで露光した後、温度 150℃、60 秒間の P E B を行った。続いて、2.38% の T M A H 水溶液とイソプロピルアルコールとを体積比 1 : 1 で混合した混合液に 60 秒間浸漬して現像した。その結果、照射線量 88 m J / c m<sup>2</sup> で、0.35 μm 幅の L & S パターンを解像した。

【比較例 15】 構造式

【0179】

【化 136】

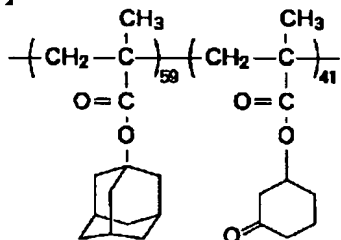


で示されるメタクリル酸アダマンチル-メタクリル酸 t-ブチル共重合体を用いて、上記実施例 23 と同様の手順でパターン形成を行ったところ、パターンは全く得られなかった。

【実施例 24】 構造式

【0180】

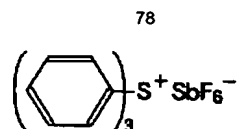
【化 137】



で示される組成比 41 : 59、重量平均分子量 13900、分散度 1.51 のメタクリル酸アダマンチルとメタクリル酸 3-オキソシクロヘキシルとの共重合体を 15 w t % のシクロヘキサノン溶液とし、この溶液に、光酸発生剤として構造式

【0181】

【化 138】



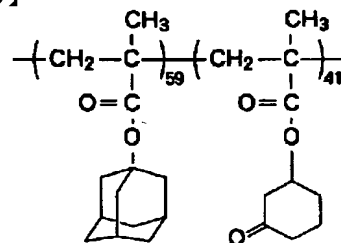
で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフクロアンチモンをポリマに対して 1 w t % 添加して、レジスト溶液とした。この溶液をスピンコート法によりハードベークしたノボラック樹脂で被覆されたウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で温度 100℃、100 秒間のベークを行い、厚さ 0.7 μm のレジスト膜を形成した。

【0182】 10 こうして得られたウェーハ上のレジスト膜を A r F エキシマステッパ (N A = 0.55) で露光した後、温度 150℃、60 秒間の P E B を行った。続いて、2.38% の T M A H 水溶液とイソプロピルアルコールとを体積比 1 : 1 で混合した混合液に 60 秒間浸漬して現像した。その結果、照射線量 25 m J / c m<sup>2</sup> で、0.2 μm 幅の L & S パターンを解像した。

【実施例 25】 構造式

【0183】

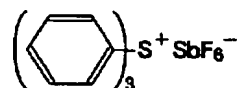
【化 139】



で示される組成比 41 : 59、重量平均分子量 13900、分散度 1.51 のメタクリル酸アダマンチルとメタクリル酸 3-オキソシクロヘキシルとの共重合体を 15 w t % のシクロヘキサノン溶液とし、この溶液に、光酸発生剤として構造式

【0184】

【化 140】



で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフクロアンチモンをポリマに対して 2 w t % 添加して、レジスト溶液とした。この溶液をスピンコート法によりハードベークしたノボラック樹脂で被覆されたウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で温度 100℃、100 秒間のベークを行い、厚さ 0.4 μm のレジスト膜を形成した。

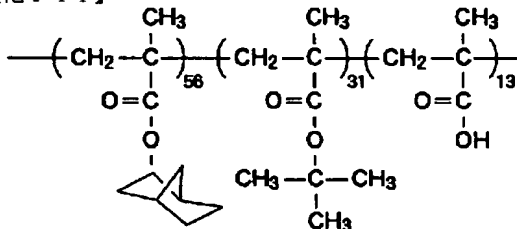
【0185】 40 こうして得られたウェーハ上のレジスト膜を A r F エキシマステッパ (N A = 0.55) で露光した後、温度 150℃、60 秒間の P E B を行った。続いて、2.38% の T M A H 水溶液とイソプロピルアルコールとを体積比 1 : 1 で混合した混合液に 60 秒間浸漬して現像した。その結果、照射線量 12 m J / c m<sup>2</sup> で、0.2 μm 幅の L & S パターンを解像した。

50

【実施例 26】メタクリル酸2-ノルボルニルモノマと、メタクリル酸t-ブチルモノマと、メタクリル酸とを2:1:1で仕込み、0.5mol/lの溶媒1,4-ジオキサンと20mol%の重合開始剤AIBNを添加した後、温度80℃で約9時間重合した。重合終了後、n-ヘキサンで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0186】

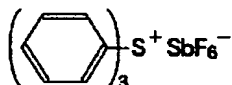
【化141】



で示される組成比56:31:13、重量平均分子量5833、分散度2.34の三元共重合体を得られた。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0187】

【化142】



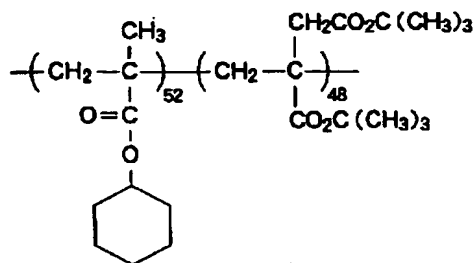
で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフクロアンチモンを15wt%添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりハードベークしたノボラック樹脂で被覆されたウェーハ上に0.7μm厚に塗布し、ホットプレート上で温度60℃、100秒間のプリベークを行った。

【0188】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度100℃、60秒間のPEBを行った。続いて、アルカリ水溶液であるNMD-3を用いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギーEthは63mJ/cm<sup>2</sup>であった。また、解像力は0.35μm幅のL&Sパターンを示した。

【実施例 27】イタコン酸ジ-t-ブチルモノマと、メタクリル酸シクロヘキシルモノマとを3:1で仕込み、MAIBを20mol%添加した。その後、温度80℃で約10.5時間塊状重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0189】

【化143】

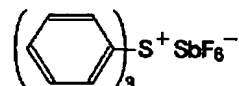


で示される組成比52:48、重量平均分子量692

3、分散度2.12の共重合体を得られた。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0190】

【化144】



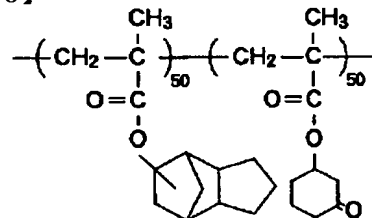
で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフクロアンチモンを15wt%添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりHMDS処理したSiウェーハ上に0.7μm厚に塗布し、ホットプレート上で温度60℃、100秒間のプリベークを行った。

【0191】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度100℃、60秒間のPEBを行った。続いて、アルカリ水溶液であるNMD-3を用いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギーEthは9.52mJ/cm<sup>2</sup>であった。また、解像力は0.5μm幅のL&Sパターンを示した。

【実施例 28】構造式

【0192】

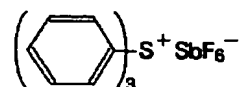
【化145】



で示される組成比50:50、重量平均分子量13900、分散度1.41のメタクリル酸トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカニルとメタクリル酸3-オキシシクロヘキシルとの共重合体を15wt%のシクロヘキサノン溶液とし、この溶液に、構造式

【0193】

【化146】



で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフクロア



ンチモンをポリマに対して10wt%添加して、レジスト溶液とした。この溶液をHMDS処理を施したSiウェーハ上にスピンコート法により塗布し、ホットプレート上で温度100℃、100秒間のベークを行い、厚さ0.7μmのレジスト膜を形成した。

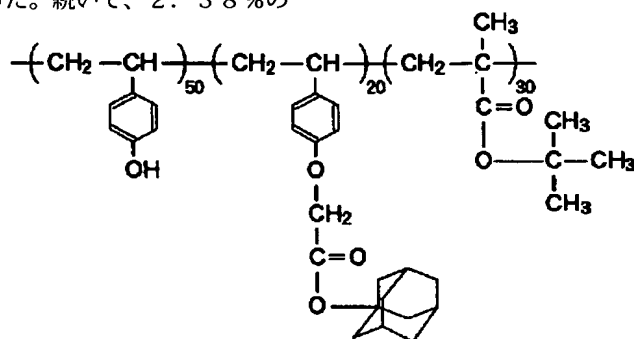
【0194】 こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度150℃、60秒間のPEBを行った。続いて、2.38%の

TMAH水溶液とイソプロピルアルコールとを体積比3:1で混合した混合液に浸漬して現像した。その結果、照射線量23mJ/cm<sup>2</sup>で、0.45μm幅のL&Sパターンを解像した。

【実施例 29】 構造式

【0195】

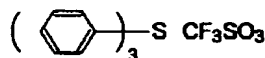
【化147】



で示される、組成比が50:20:30のビニルフェノール、アダマンチルオキシカルボニルメチル化スチレンとtertブチルメタクリレートとの三元共重合体に、酸発生剤として、構造式

【0196】

【化148】



で示されるトリフェニルサルフォニウムトリフレートと5wt%添加して、18wt%の乳酸エチル溶液とした。この溶液をSiウェーハ上にスピンコート法により塗布し、ホットプレート上で温度110℃、90秒間のベークを行い、厚さ0.7μmのレジスト膜を形成し

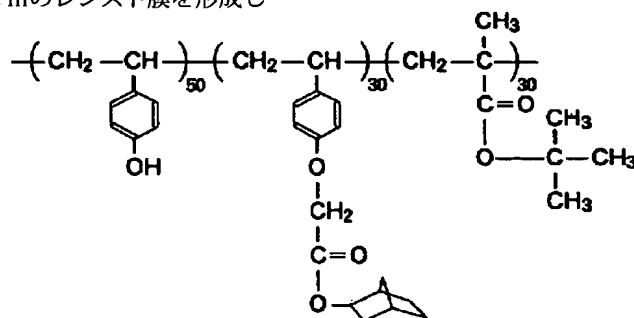
た。

【0197】 こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度90℃、60秒間のPEBを行った。続いて、2.38%のTMAH水溶液で1分間現像した。このとき、照射線量26mJ/cm<sup>2</sup>で、0.275μm幅のL&Sパターンを解像した。露光後に30分間放置してからPEBを行った場合にも、同一照射線量で0.275μm幅のL&Sパターンを解像した。

【実施例 30】 構造式

【0198】

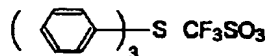
【化149】



で示される、組成比が50:30:30のビニルフェノール、ノルボルニルオキシカルボニルメチル化スチレンとtertブチルメタクリレートとの三元共重合体に、酸発生剤として、構造式

【0199】

【化150】



で示されるトリフェニルサルフォニウムトリフレートと5wt%添加して、18wt%の乳酸エチル溶液とした。この溶液をSiウェーハ上にスピンコート法により塗布し、ホットプレート上で温度110℃、90秒間のベークを行い、厚さ0.7μmのレジスト膜を形成した。

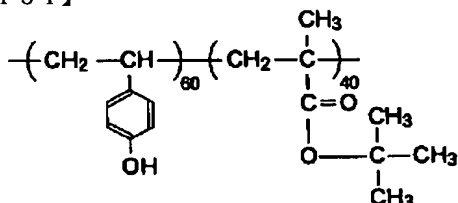
【0200】 こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度90℃、

60秒間のPEBを行った。続いて、2.38%のTMAH水溶液で1分間現像した。このとき、照射線量22mJ/cm<sup>2</sup>で、0.275μm幅のL&Sパターンを解像した。露光後に30分間放置してからPEBを行った場合にも、同一照射線量で0.275μm幅のL&Sパターンを解像した。

【実施例 31】 構造式

【0201】

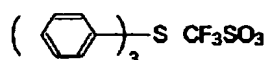
【化151】



で示される、組成比が60：40のビニルフェノールとtert-ブチルメタクリレートとの共重合体（丸善石油製）に、酸発生剤として、構造式

【0202】

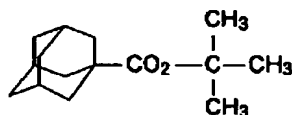
【化152】



で示されるトリフェニルサルフォニウムトリフレートを示す5wt%、構造式

【0203】

【化153】



で示される1-アダマンタンカルボン酸tert-ブチルをポリマと同wt%添加して、18wt%の乳酸エチル溶液とした。この溶液をSiウェーハ上にスピンコート法により塗布し、ホットプレート上で温度110℃、90秒間のベークを行い、厚さ0.7μmのレジスト膜を形成した。

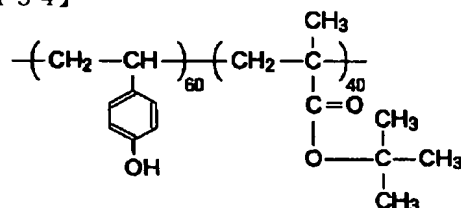
【0204】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度90℃、60秒間のPEBを行った。続いて、2.38%のTMAH水溶液で1分間現像した。このとき、照射線量8.5mJ/cm<sup>2</sup>で、0.275μm幅のL&Sパターンを解像した。露光後に30分間放置してからPEBを行った場合にも、同一照射線量で0.275μm幅のL&Sパターンを解像した。

【0205】また、露光直後にPEBを行ったときの照射線量の閾値エネルギーE<sub>th</sub>は5.5mJ/cm<sup>2</sup>であり、露光後に30分間放置してからPEBを行った場合にもほとんど変化がなかった。

【実施例 32】 構造式

【0206】

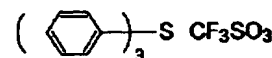
【化154】



で示される、組成比が60：40のビニルフェノールとtert-ブチルメタクリレートとの共重合体（丸善石油製）に、酸発生剤として、構造式

【0207】

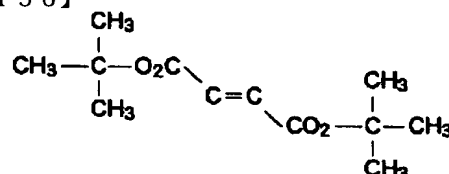
【化155】



で示されるトリフェニルサルフォニウムトリフレートを示す5wt%、構造式

【0208】

【化156】



で示されるジ-tert-ブチルマレートを示す30wt%添加して、18wt%の乳酸エチル溶液とした。この溶液をSiウェーハ上にスピンコート法により塗布し、ホットプレート上で温度110℃、90秒間のベークを行い、厚さ0.7μmのレジスト膜を形成した。

【0209】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度90℃、60秒間のPEBを行った。続いて、2.38%のTMAH水溶液で1分間現像した。このとき、照射線量12mJ/cm<sup>2</sup>で、0.275μm幅のL&Sパターンを解像した。露光後に30分間放置してからPEBを行った場合にも、同一照射線量で0.275μm幅のL&Sパターンを解像した。

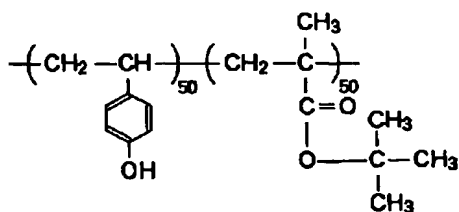
【0210】また、露光直後にPEBを行ったときの照射線量の閾値エネルギーE<sub>th</sub>は8mJ/cm<sup>2</sup>であり、露光後に30分間放置してからPEBを行った場合にもほとんど変化がなかった。

【実施例 33】 構造式

【0211】

【化157】

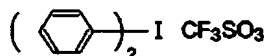
85



で示される、組成比が50：50のビニルフェノールと  
tert-ブチルメタクリレートとの共重合体（丸善石  
油製）に、酸発生剤として、構造式

【0212】

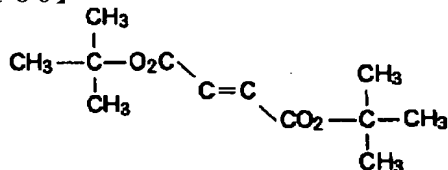
【化158】



で示されるジフェニルヨードニウムトリフレート（5w  
t %、構造式

【0213】

【化159】



で示されるジ-tert-ブチルマレート（ポリマに対して3  
0wt %添加して、18wt %の乳酸エチル溶液とし  
た。この溶液をSiウェーハ上にスピンコート法により  
塗布し、ホットプレート上で温度110℃、90秒間の  
ベークを行い、厚さ0.7μmのレジスト膜を形成し  
た。

【0214】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜  
をKrFエキシマステッパで露光した後、温度90℃、  
60秒間のPEBを行った。続いて、2.38%のTM  
AH水溶液で1分間現像した。このとき、照射線量18  
mJ/cm<sup>2</sup>で、0.275μm幅のL&Sパターンを  
解像した。露光後に30分間放置してからPEBを行っ  
た場合にも、同一照射線量で0.275μm幅のL&S  
パターンを解像した。

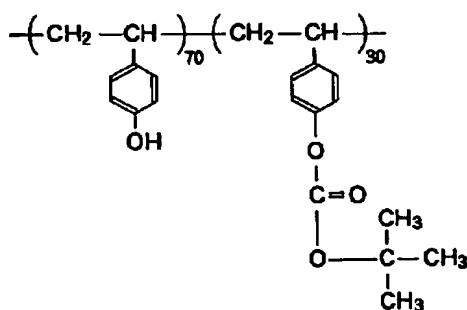
【0215】また、露光直後にPEBを行ったときの照  
射線量の閾値エネルギーE<sub>th</sub>は8mJ/cm<sup>2</sup>であり、  
露光後に30分間放置してからPEBを行った場合にも  
ほとんど変化がなかった。

【実施例 34】構造式

【0216】

【化160】

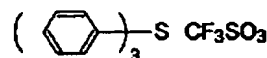
86



で示される、組成比が70：30のビニルフェノールと  
tert-ブチルメタクリレートとの共重合体（丸善石  
油製）に、酸発生剤として、構造式

【0217】

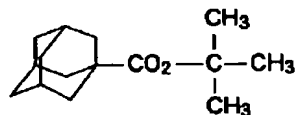
【化161】



で示されるトリフェニルサルフォニウムトリフレート（5  
wt %、構造式

【0218】

【化162】



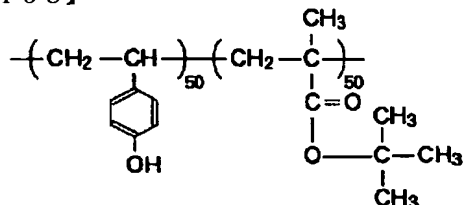
で示される1-アダムantanカルボン酸tert-ブチルをポ  
リマに対して20wt %添加して、18wt %の乳酸エ  
チル溶液とした。この溶液をSiウェーハ上にスピンコ  
ート法により塗布し、ホットプレート上で温度110  
℃、90秒間のベークを行い、厚さ0.7μmのレジス  
ト膜を形成した。

【0219】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜  
をKrFエキシマステッパで露光した後、温度90℃、  
60秒間のPEBを行った。続いて、2.38%のTM  
AH水溶液で1分間現像した。このとき、照射線量35  
mJ/cm<sup>2</sup>で、0.275μm幅のL&Sパターンを  
解像した。露光後に30分間放置してからPEBを行っ  
た場合にも、同一照射線量で0.275μm幅のL&S  
パターンを解像した。

【比較例 16】構造式

【0220】

【化163】

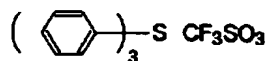


で示される、組成比が50：50のビニルフェノールと  
tert-ブチルメタクリレートとの共重合体（丸善石

油製)に、酸発生剤として、構造式

【0221】

【化164】



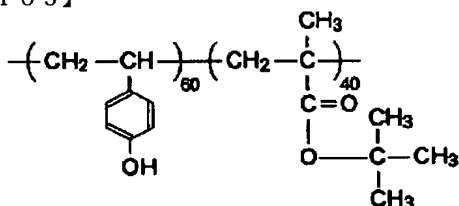
で示されるトリフェニルサルフォニウムトリフレート  
を5wt%添加して、18wt%の乳酸エチル溶液とし  
た。この溶液をSiウェーハ上にスピンコート法により  
塗布し、ホットプレート上で温度110℃、90秒間の  
ベークを行い、厚さ0.7μmのレジスト膜を形成し  
た。

【0222】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜  
をKrFエキシマステッパで露光した後、温度90℃、  
60秒間のPEBを行った。続いて、2.38%のTMAH  
水溶液で1分間現像した。このとき、照射線量13  
mJ/cm<sup>2</sup>で、0.275μm幅のL&Sパターンを  
解像した。しかし、露光後に5分間放置してから温度9  
0℃、60秒間のPEBを行った場合には、表面が不溶  
化し、同一照射線量では0.275μm幅のL&Sパ  
ターンを解像できなかった。

【比較例 17】構造式

【0223】

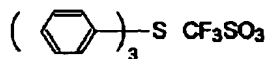
【化165】



で示される、組成比が60:40のビニルフェノールと  
tert-ブチルメタクリレートとの共重合体(丸善石  
油製)に、酸発生剤として、構造式

【0224】

【化166】



で示されるトリフェニルサルフォニウムトリフレート  
を5wt%添加して、18wt%の乳酸エチル溶液とし  
た。この溶液をSiウェーハ上にスピンコート法により  
塗布し、ホットプレート上で温度110℃、90秒間の  
ベークを行い、厚さ0.7μmのレジスト膜を形成し  
た。

【0225】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜  
をKrFエキシマステッパで露光した後、温度90℃、  
60秒間のPEBを行った。続いて、2.38%のTMAH  
水溶液で1分間現像した。このとき、照射線量8m  
J/cm<sup>2</sup>で、0.3μm幅のL&Sパターンを解像し  
た。しかし、露光後に10分間放置してから温度90  
℃、60秒間のPEBを行った場合には、表面が不溶  
化し、同一照射線量では0.3μm幅のL&Sパター  
ンを

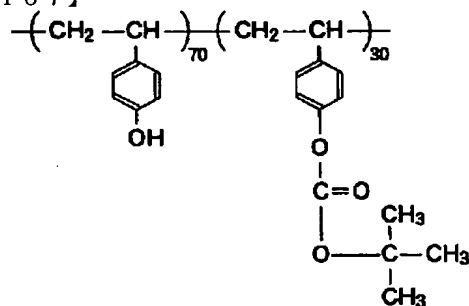
解像できなかった。

【0226】また、露光直後にPEBを行ったときの照  
射線量の閾値エネルギーE<sub>th</sub>は5.5mJ/cm<sup>2</sup>であ  
ったが、露光後に30分間放置してからPEBを行った  
場合にはE<sub>th</sub>は10mJ/cm<sup>2</sup>であった。

【比較例 18】構造式

【0227】

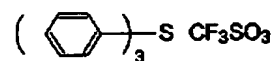
【化167】



で示される、組成比が70:30のビニルフェノールと  
tert-ブトキシカルボニルオキシスチレンとの共重  
合体(丸善石油製)に、酸発生剤として、構造式

【0228】

【化168】



で示されるトリフェニルサルフォニウムトリフレート  
を5wt%添加して、18wt%の乳酸エチル溶液とし  
た。この溶液をSiウェーハ上にスピンコート法により  
塗布し、ホットプレート上で温度110℃、90秒間の  
ベークを行い、厚さ0.7μmのレジスト膜を形成し  
た。

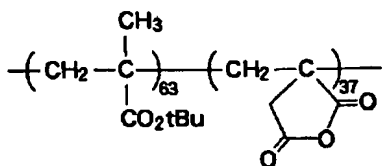
【0229】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜  
をKrFエキシマステッパで露光した後、温度90℃、  
60秒間のPEBを行った。続いて、2.38%のTMAH  
水溶液で1分間現像した。このとき、照射線量30  
mJ/cm<sup>2</sup>で、0.275μm幅のL&Sパターンを  
解像した。しかし、露光後に10分間放置してから温度  
90℃、60秒間のPEBを行った場合には、表面が不  
溶化し、同一照射線量では0.275μm幅のL&Sパ  
ターンを解像できなかった。

【実施例 35】メタクリル酸t-ブチルモノマと、無  
水イタコン酸モノマを1:1で仕込み、2mol/lの  
1,4-ジオキサン溶液とした後、重合開始剤としてAIBN  
を5mol%添加した。この後、温度80℃で約  
10時間重合した。重合終了後、n-ヘキサンで沈澱精  
製を行った。その結果、構造式

【0230】

【化169】

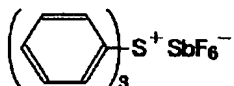
89



で示される組成比 63 : 37、重量平均分子量 6500、分散度 2.23 の共重合体を得られた。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0231】

【化170】



で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンを 15 wt % 添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりシリコンウェーハ上に 0.7 μm 厚に塗布し、ホットプレート上で温度 100℃、100 秒間のプリベークを行った。

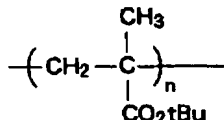
【0232】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜を KrF エキシマステッパで露光した後、温度 100℃、60 秒間の PEB を行った。続いて、アルカリ水溶液である NMD-3 と水の溶液（体積比、NMD-3 : 水 = 1 : 5）を用いて 60 秒間現像し、純水で 30 秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギー  $E_{th}$  は 17 mJ/cm<sup>2</sup> であった。解像力は、30 mJ/cm<sup>2</sup> で 0.275 μm 幅の L & S パターンを示した。また、パターンの剥がれ、倒れはみられなかった。

【0233】現像液として、NMD-3 と水の体積比が 1 : 5 の溶液の代わりに、NMD-3 と水の体積比が 1 : 10 の溶液、又は NMD-3 と水の体積比が 1 : 20 の溶液を用いた場合にも、同様の結果が得られた。

【比較例 19】メタクリル酸 t-ブチルモノマを 2 mol/l の 1, 4-ジオキサン溶液とした後、重合開始剤として AIBN を 5 mol % 添加した。この後、温度 80℃ で約 10 時間重合した。重合終了後、メタノールと水の溶液（メタノール : 水 = 3 : 1）で沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0234】

【化171】

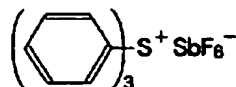


で示される重量平均分子量 10097、分散度 1.88 の重合体を得られた。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0235】

【化172】

90



で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンを 15 wt % 添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりシリコンウェーハ上に 0.7 μm 厚に塗布し、ホットプレート上で温度 100℃、100 秒間のプリベークを行った。

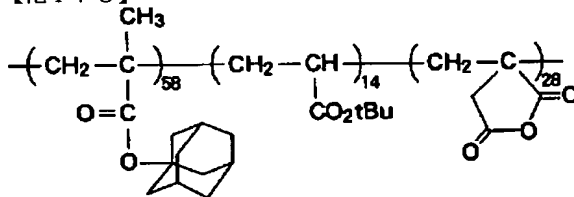
【0236】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜を KrF エキシマステッパで露光した後、温度 100℃、60 秒間の PEB を行った。続いて、アルカリ水溶液である NMD-3 を用いて 60 秒間現像し、純水で 30 秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギー  $E_{th}$  は 17 mJ/cm<sup>2</sup> であった。また、解像力は 56 mJ/cm<sup>2</sup> で 0.35 μm 幅の L & S パターンを示した。しかし、それ以下の L & S パターンは剥がれて消失していた。

【0237】現像液として、NMD-3 の代わりに、NMD-3 と水の体積比が 1 : 5 の溶液を用いた場合には、照射線量の閾値エネルギー  $E_{th}$  は 16.1 mJ/cm<sup>2</sup> であった。また、解像力は 56 mJ/cm<sup>2</sup> で 0.3 μm 幅の L & S パターンを示した。しかし、それ以下の L & S パターンは剥がれて消失していた。

【実施例 36】メタクリル酸アダマンチルモノマと、アクリル酸 t-ブチルモノマと、無水イタコン酸モノマを 4 : 2 : 4 で仕込み、1 mol/l の 1, 4-ジオキサン溶液とした後、重合開始剤として AIBN を 10 mol % 添加した。この後、温度 80℃ で約 8 時間重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0238】

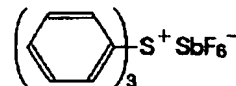
【化173】



で示される組成比 58 : 14 : 28、重量平均分子量 13000、分散度 1.81 の共重合体を得られた。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0239】

【化174】



で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンを 15 wt % 添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりシリコンウェーハ上に 0.7 μm 厚に塗布し、ホットプレート上で温

度 100℃、100秒間のプリベークを行った。

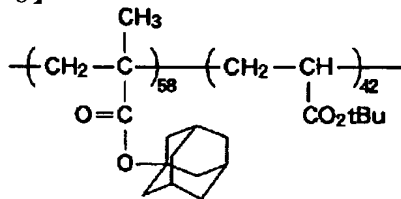
【0240】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度130℃、60秒間のPEBを行った。続いて、アルカリ水溶液であるNMD-3を用いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギー $E_{th}$ は17mJ/cm<sup>2</sup>であった。解像力は、50mJ/cm<sup>2</sup>で0.25μm幅のL&Sパターンを示した。また、パターンの剥がれ、倒れはみられなかった。

【0241】また、PEBを100℃、60秒間とし、現像液としてNMD-3の代わりに、NMD-3とイソプロピルアルコールの体積比が5:1の溶液を用いた場合には、照射線量の閾値エネルギー $E_{th}$ は25.5mJ/cm<sup>2</sup>であった。解像力は、44mJ/cm<sup>2</sup>で0.275μm幅のL&Sパターンを示した。また、パターンの剥がれ、倒れはみられなかった。

【比較例 20】メタクリル酸アダマンチルモノマとアクリル酸t-ブチルモノマを1:1で仕込み、5mol/lのトルエン溶液とした後、重合開始剤としてAIBNを20mol%添加した。この後、温度80℃で約8時間重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0242】

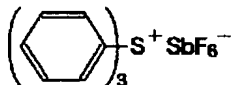
【化175】



で示される組成比58:42、重量平均分子量5100、分散度1.43の重合体が得られた。このポリマのガラス転位温度は熱分析によると126℃であった。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0243】

【化176】



で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンを15wt%添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりシリコンウェーハ上に0.7μm厚に塗布し、ホットプレート上で温度60℃、100秒間のプリベークを行った。

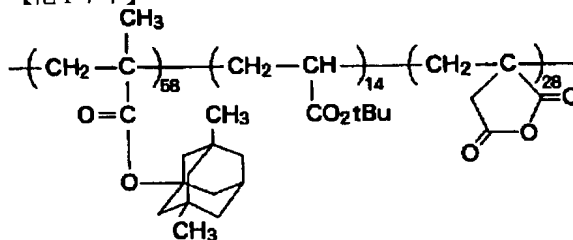
【0244】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度100℃、60秒間のPEBを行った。続いて、アルカリ水溶液であるNMD-3を用いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギー $E_{th}$ は50mJ/cm<sup>2</sup>であった。また、解像力は1

30mJ/cm<sup>2</sup>で0.45μm幅のL&Sパターンを示した。しかし、パターン間の残りが目立ち、パターンの剥がれ、倒れもみられた。

【実施例 37】メタクリル酸ジメチルアダマンチルと、アクリル酸t-ブチルモノマと、無水イタコン酸モノマを4:2:4で仕込み、1mol/lの1,4-ジオキサン溶液とした後、重合開始剤としてAIBNを10mol%添加した。この後、温度80℃で約8時間重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0245】

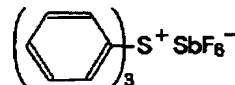
【化177】



で示される組成比58:14:28、重量平均分子量13000、分散度1.81の共重合体が得られた。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0246】

【化178】



で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンを15wt%添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりシリコンウェーハ上に0.7μm厚に塗布し、ホットプレート上で温度100℃、100秒間のプリベークを行った。

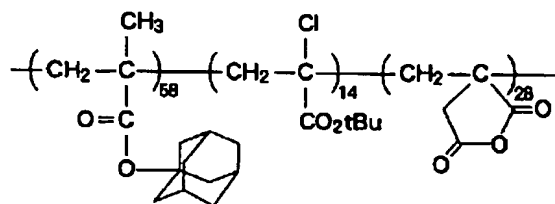
【0247】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度130℃、60秒間のPEBを行った。続いて、アルカリ水溶液であるNMD-3を用いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギー $E_{th}$ は17mJ/cm<sup>2</sup>であった。解像力は、50mJ/cm<sup>2</sup>で0.25μm幅のL&Sパターンを示した。また、パターンの剥がれ、倒れはみられなかった。

【実施例 38】メタクリル酸アダマンチルモノマと、αクロロアクリル酸t-ブチルモノマと、無水イタコン酸モノマを4:2:4で仕込み、1mol/lの1,4-ジオキサン溶液とした後、重合開始剤としてAIBNを10mol%添加した。この後、温度80℃で約8時間重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0248】

【化179】

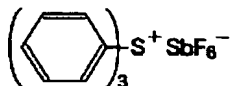
93



で示される組成比 58 : 14 : 28、重量平均分子量 13000、分散度 1.81 の共重合体を得られた。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0249】

【化180】



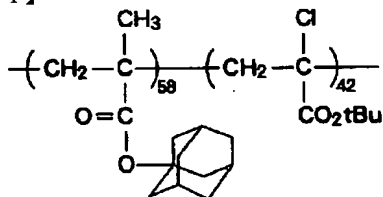
で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンを 15 wt % 添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりシリコンウェーハ上に 0.7 μm 厚に塗布し、ホットプレート上で温度 100℃、100 秒間のプリベークを行った。

【0250】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜を KrF エキシマステップで露光した後、温度 130℃、60 秒間の PEB を行った。続いて、アルカリ水溶液である NMD-3 を用いて 60 秒間現像し、純水で 30 秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギー Eth は 17 mJ/cm<sup>2</sup> であった。解像力は、50 mJ/cm<sup>2</sup> で 0.25 μm 幅の L & S パターンを示した。また、パターンの剥がれ、倒れはみられなかった。

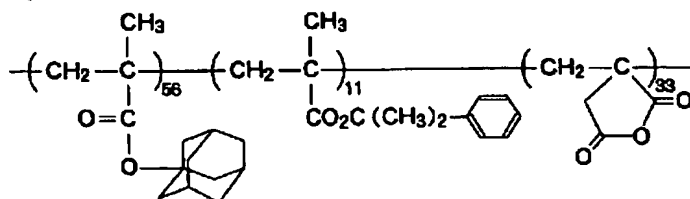
【比較例 21】メタクリル酸アダマンチルモノマと α クロロアクリル酸 t-ブチルモノマを 1 : 1 で仕込み、5 mol/l のトルエン溶液とした後、重合開始剤として AIBN を 20 mol % 添加した。この後、温度 80℃ で約 8 時間重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0251】

【化181】



40

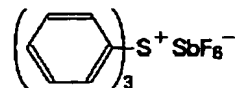


で示される組成比 56 : 11 : 33、重量平均分子量 16000、分散度 1.91 の共重合体を得られた。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

で示される組成比 58 : 42、重量平均分子量 5100、分散度 1.43 の重合体を得られた。このポリマのガラス転位温度は熱分析によると 126℃ であった。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0252】

【化182】



10 で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンを 15 wt % 添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりシリコンウェーハ上に 0.7 μm 厚に塗布し、ホットプレート上で温度 60℃、100 秒間のプリベークを行った。

【0253】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜を KrF エキシマステップで露光した後、温度 100℃、60 秒間の PEB を行った。続いて、アルカリ水溶液である NMD-3 を用いて 60 秒間現像し、純水で 30 秒間リンスした。この場合、パターンの剥がれがひどく、最小解像パターンは 0.5 μm 幅の L & S パターンであった。

【実施例 39】メタクリル酸アダマンチルモノマと、メタクリル酸ジメチルベンジルモノマと、無水イタコン酸モノマを 4 : 2 : 4 で仕込み、1 mol/l の 1,4-ジオキサン溶液とした後、重合開始剤として AIBN を 10 mol % 添加した。この後、温度 80℃ で約 8 時間重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0254】

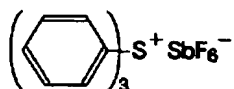
【化183】

30

【0255】

【化184】

50



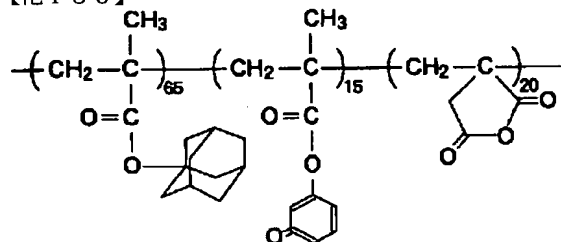
で示されるトリフェニルスルホニウムヘキサフクロアンチモンを15wt%添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピコート法によりシリコンウェーハ上に0.7 $\mu$ m厚に塗布し、ホットプレート上で温度100℃、100秒間のプリバークを行った。

【0256】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度100℃、60秒間のPEBを行った。続いて、アルカリ水溶液であるNMD-3を用いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギー $E_{th}$ は $8\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であった。解像力は、 $2.3\text{ mJ}/\text{cm}^2$ で $0.275\text{ }\mu\text{m}$ 幅のL&Sパターンを示した。また、パターンの剥がれ、倒れはみられなかった。

【実施例 40】メタクリル酸アダマンチルモノマと、メタクリル酸3-オキソシクロヘキシルモノマと、無水イタコン酸モノマを4:2:4で仕込み、1mol/lの1, 4-ジオキサン溶液とした後、重合開始剤としてAIBNを10mol%添加した。この後、温度80℃で約8時間重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0257】

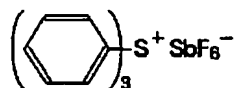
【化 185】



で示される組成比 65 : 15 : 20、重量平均分子量 13200、分散度 1.92 の三元共重合体が得られた。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0 2 5 8】

【化 1 8 6】



で示されるトリフェニルスルホニウムヘキサフクロアンチモンを15wt%添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピコート法によりシリコンウェーハ上に0.7 $\mu$ m厚に塗布し、ホットプレート上で温度100℃、100秒間のプリバークを行った。

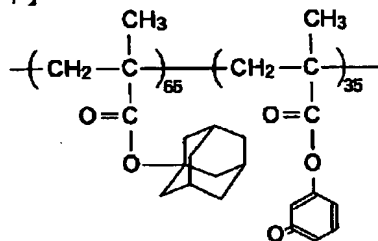
【0259】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をK<sub>r</sub>Fエキシマステッパで露光した後、温度130℃、60秒間のPEBを行った。続いて、アルカリ水溶

液であるNMD-3を用いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギー $E_{th}$ は $19.2 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ であった。解像力は、 $54 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ で $0.25 \mu\text{m}$ 幅のL&Sパターンを示した。また、パターンの剥がれ、倒れはみられなかった。

〔比較例 22〕メタクリル酸アダマンチルモノマとメタクリル酸3-オキソヘキシルモノマを1:1で仕込み、5mol/lのトルエン溶液とした後、重合開始剤としてAIBNを20mol%添加した。この後、温度80℃で約8時間重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0260】

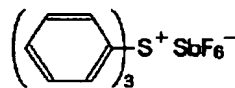
【化 1 8 7】



で示される組成比 65 : 35、重量平均分子量 14400、分散度 1.53 の重合体 が得られた。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0261】

【化 1 8 8】



で示されるトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモンを15wt%添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりシリコンウェーハ上に0.7μm厚に塗布し、ホットプレート上で温度60℃、100秒間のプリバークを行った。

【0262】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度100℃、60秒間のPEBを行った。続いて、アルカリ水溶液であるNMD-3を用いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギー $E_{th}$ は60.2 mJ/cm<sup>2</sup>であった。また、解像力は208 mJ/cm<sup>2</sup>で0.4 μm幅のL&Sパターンを示した。しかし、パターンの剥がれが激しかった。

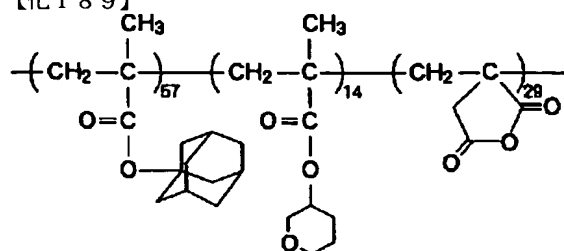
【実施例 41】メタクリル酸アダマンチルモノマと、メタクリル酸テトラヒドロピラニルモノマと、無水イタコン酸モノマを4:2:4で仕込み、1mol/lの1, 4-ジオキサン溶液とした後、重合開始剤としてAIBNを10mol%添加した。この後、温度80℃で約8時間重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式



97

【0263】

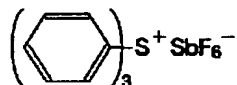
【化189】



で示される組成比57:14:29、重量平均分子量36200、分散度2.14の三元共重合体を得られた。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0264】

【化190】



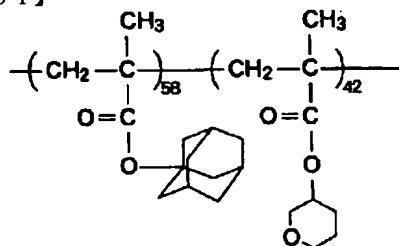
で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフクロアンチモンを15wt%添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりシリコンウェーハ上に0.7μm厚に塗布し、ホットプレート上で温度100℃、100秒間のプリベークを行った。

【0265】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度130℃、60秒間のPEBを行った。続いて、アルカリ水溶液であるNMD-3を用いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギーEthは42.2mJ/cm<sup>2</sup>であった。解像力は、114mJ/cm<sup>2</sup>で0.30μm幅のL&Sパターンを示した。また、パターンの剥がれ、倒れはみられなかった。

【比較例 23】メタクリル酸アダマンチルモノマとメタクリル酸テトラヒドロピラニルモノマを1:1で仕込み、5mol/lのトルエン溶液とした後、重合開始剤としてAIBNを20mol%添加した。この後、温度80℃で約8時間重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0266】

【化191】



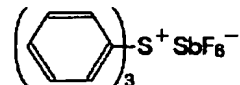
で示される組成比58:42、重量平均分子量2300

98

0、分散度1.90の共重合体を得られた。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0267】

【化192】



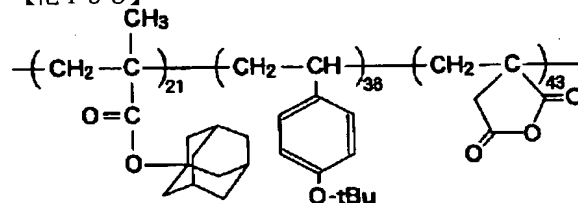
で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフクロアンチモンを15wt%添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりシリコンウェーハ上に0.7μm厚に塗布し、ホットプレート上で温度60℃、100秒間のプリベークを行った。

【0268】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度100℃、60秒間のPEBを行った。続いて、アルカリ水溶液であるNMD-3を用いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスした。しかし、パターンを形成することはできなかった。

【実施例 42】メタクリル酸アダマンチルモノマと、t-ブトキシシチレンモノマと、無水イタコン酸モノマを4:2:4で仕込み、1mol/lの1,4-ジオキサン溶液とした後、重合開始剤としてAIBNを10mol%添加した。この後、温度80℃で約8時間重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0269】

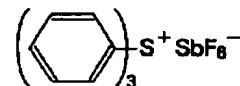
【化193】



で示される組成比21:36:43、重量平均分子量8200、分散度1.95の共重合体を得られた。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0270】

【化194】



で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフクロアンチモンを15wt%添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりシリコンウェーハ上に0.7μm厚に塗布し、ホットプレート上で温度100℃、100秒間のプリベークを行った。

【0271】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度130℃、60秒間のPEBを行った。続いて、アルカリ水溶液であるNMD-3を用いて60秒間現像し、純水で3

40

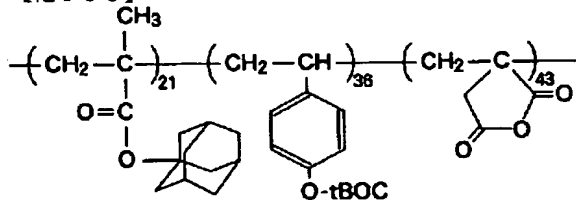
50

0秒間リンスした。このとき、パターンが剥がれ、倒れはみられなかった。

【実施例 43】メタクリル酸アダマンチルモノマと、 $t$ -BOCスチレンモノマと、無水イタコン酸モノマを4:2:4で仕込み、1mol/lの1,4-ジオキサン溶液とした後、重合開始剤としてAIBNを10mol%添加した。この後、温度80℃で約8時間重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0272】

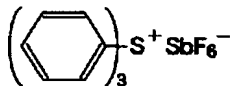
【化195】



で示される組成比21:36:43、重量平均分子量8200、分散度1.95の共重合体を得られた。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0273】

【化196】



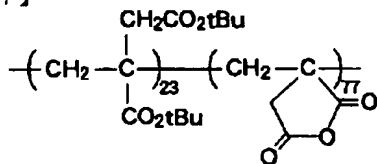
で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフクロアンチモンを15wt%添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりシリコンウェーハ上に0.7μm厚に塗布し、ホットプレート上で温度100℃、100秒間のプリベークを行った。

【0274】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度130℃、60秒間のPEBを行った。続いて、アルカリ水溶液であるNMD-3を用いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスした。このとき、パターンが剥がれ、倒れはみられなかった。

【実施例 44】無水イタコン酸モノマと、イタコン酸ジ- $t$ -ブチルモノマを2:3で仕込み、重合開始剤としてジメチル2,2'-アゾイソビスブチラートを20mol%添加した。この後、温度80℃で約3時間塊状重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0275】

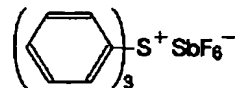
【化197】



で示される組成比23:77、重量平均分子量6357、分散度2.34の共重合体を得られた。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0276】

【化198】



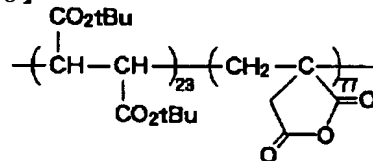
で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフクロアンチモンを15wt%添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりシリコンウェーハ上に0.7μm厚に塗布し、ホットプレート上で温度60℃、100秒間のプリベークを行った。

【0277】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度100℃、60秒間のPEBを行った。続いて、アルカリ水溶液であるNMD-3を用いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギーEthは12.6mJ/cm<sup>2</sup>であった。解像力は、38mJ/cm<sup>2</sup>で0.3μm幅のL&Sパターンを示した。また、パターンが剥がれ、倒れはみられなかった。

【実施例 45】無水イタコン酸モノマと、フマル酸ジ- $t$ -ブチルモノマを2:3で仕込み、重合開始剤としてジメチル2,2'-アゾイソビスブチラートを20mol%添加した。この後、温度80℃で約3時間塊状重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0278】

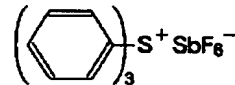
【化199】



で示される組成比23:77、重量平均分子量6357、分散度2.34の共重合体を得られた。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0279】

【化200】



で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフクロアンチモンを15wt%添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりシリコンウェーハ上に0.7μm厚に塗布し、ホットプレート上で温度60℃、100秒間のプリベークを行った。

【0280】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度100

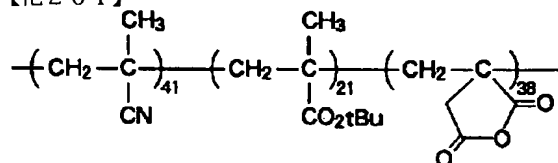
101

℃、60秒間のPEBを行った。続いて、アルカリ水溶液であるNMD-3を用いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギーEthは12.6mJ/cm<sup>2</sup>であった。解像力は、38mJ/cm<sup>2</sup>で0.3μm幅のL&Sパターンを示した。また、パターンの剥がれ、倒れはみられなかった。

【実施例 46】メタクリロニトリルモノマと、メタクリル酸t-ブチルモノマと、無水イタコン酸モノマを4:2:4で仕込み、5mol/lの1,4-ジオキサン溶液と1mol%の重合開始剤AIBNを加え、温度80℃で約8時間重合した。重合終了後、n-ヘキサンで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0281】

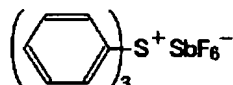
【化201】



で示される組成比41:21:38、重量平均分子量26400、分散度1.87の三元共重合体が得られた。次に、この重合体を13wt%のシクロヘキサノン溶液とし、この溶液に酸発生剤として構造式

【0282】

【化202】



で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンをポリマに対して15wt%添加してレジスト溶液とした。この溶液をスピンコート法によりシリコンウェーハ上に塗布した後、ホットプレート上で温度100℃、100秒間のプリベークを行い0.7μm厚の薄膜を形成した。

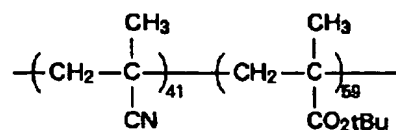
【0283】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度100℃、60秒間のPEBを行った。続いて、2.38%のTMAH水溶液で60秒間現像した。その結果、照射線量41mJ/cm<sup>2</sup>で、0.3μm幅のL&Sパターンを解像した。

【比較例 24】メタクリロニトリルモノマと、メタクリル酸t-ブチルモノマとを1:1で仕込み、5mol/lの1,4-ジオキサン溶液と1mol%の重合開始剤AIBNを加え、温度80℃で約8時間重合した。重合終了後、メタノールと水の混合溶液（メタノール：水=2:1）で沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0284】

【化203】

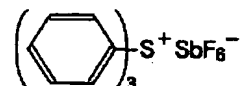
102



で示される組成比41:59、重量平均分子量16400、分散度1.77の共重合体が得られた。次に、この重合体を13wt%のシクロヘキサノン溶液とし、この溶液に酸発生剤とし構造式

【0285】

【化204】



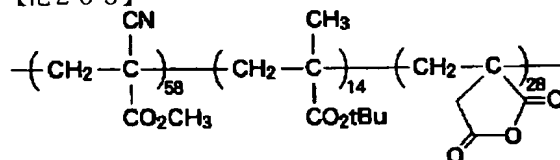
で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンをポリマに対して15wt%添加してレジスト溶液とした。この溶液をスピンコート法によりシリコンウェーハ上に塗布した後、ホットプレート上で温度100℃、100秒間のプリベークを行い0.7μm厚の薄膜を形成した。

【0286】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度100℃、60秒間のPEBを行った。続いて、2.38%のTMAH水溶液で60秒間現像した。その結果、照射線量70mJ/cm<sup>2</sup>で、0.3μm幅のL&Sパターンを解像できたが、メタクリロニトリルがない場合（比較例19）に比べて感度が低下した。

【実施例 47】αシアノアクリル酸メチルモノマと、アクリル酸t-ブチルモノマと、無水イタコン酸モノマを4:2:4で仕込み、1mol/lの1,4-ジオキサン溶液とした後、重合開始剤としてAIBNを10mol%添加した。この後、温度80℃で約8時間重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0287】

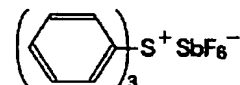
【化205】



で示される組成比58:14:28、重量平均分子量13000、分散度1.81の共重合体が得られた。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

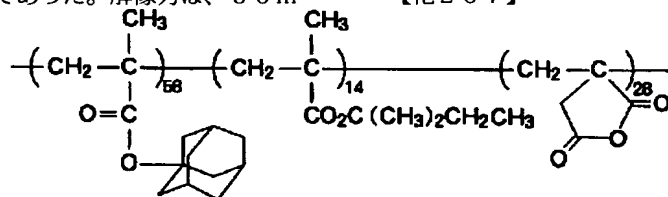
【0288】

【化206】



で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンを15wt%添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりシリコンウェーハ上に0.7μm厚に塗布し、ホットプレート上で温度100℃、100秒間のプリベークを行った。

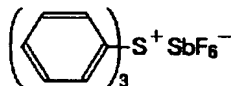
【0289】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度130℃、60秒間のPEBを行った。続いて、アルカリ水溶液であるNMD-3を用いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギーEthは17mJ/cm<sup>2</sup>であった。解像力は、50m



で示される組成比58:14:28、重量平均分子量13000、分散度1.81の共重合体を得られた。次に、こうして合成したポリマに、酸発生剤として構造式

【0291】

【化208】



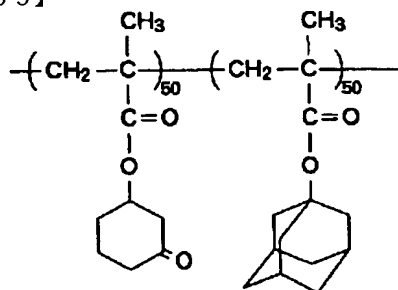
で示されるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンを15wt%添加して、シクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりシリコンウェーハ上に0.7μm厚に塗布し、ホットプレート上で温度100℃、100秒間のプリベークを行った。

【0292】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度130℃、60秒間のPEBを行った。続いて、アルカリ水溶液であるNMD-3を用いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギーEthは17mJ/cm<sup>2</sup>であった。解像力は、50mJ/cm<sup>2</sup>で0.25μm幅のL&Sパターンを示した。また、パターンの剥がれ、倒れはみられなかった。

【実施例 49】 構造式

【0293】

【化209】



J/cm<sup>2</sup>で0.25μm幅のL&Sパターンを示した。また、パターンの剥がれ、倒れはみられなかった。

【実施例 48】メタクリル酸アダマンチルモノマと、メタクリル酸t-アミルモノマと、無水イタコン酸モノマを4:2:4で仕込み、1mol/lの1,4-ジオキサン溶液とした後、重合開始剤としてAIBNを10mol%添加した。この後、温度80℃で約8時間重合した。重合終了後、メタノールで沈澱精製を行った。その結果、構造式

【0290】

【化207】

で示される、組成比50:50からなるメタクリル酸3-オキシシクロヘキシルと、メタクリル酸アダマンチルとの共重合体を15wt%のシクロヘキサノン溶液とし、この溶液中に、酸発生剤としてトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンをポリマに対して2wt%加えてレジスト溶液とした。

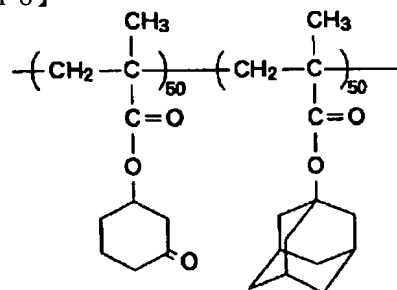
【0294】次に、HMDS処理を施したSiウェーハ上に、この溶液をスピンコート法により塗布し、ホットプレート上で温度100℃、100秒間のプリベークを行い0.7μm厚のレジスト薄膜を形成した。このウェーハ上にt-ブチルシクロヘキサノールに5wt%の濃度でポリオレフィン樹脂を溶解させた溶液をスピンコートし、ホットプレート上で100℃、100秒間ベークして0.2μm厚の保護膜を形成した。

【0295】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度100℃、60秒間のPEBを行った。この後、ウェーハ上にシクロヘキサノールをスピンコートし、保護膜の剥離を行った。続いて、2.38%のTMAH水溶液に60秒間浸漬して現像を行った。その結果、照射線量210mJ/cm<sup>2</sup>で0.45μm幅のL&Sパターンを解像した。

【比較例 25】 構造式

【0296】

【化210】



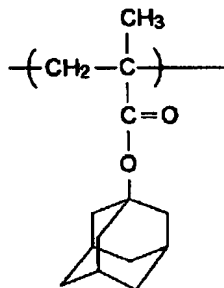
で示される、組成比 50 : 50 からなるメタクリル酸 3-オキシシクロヘキシルと、メタクリル酸アダマンチルとの共重合体を 15 wt % のシクロヘキサノン溶液とし、この溶液中に、酸発生剤としてトリフェニルスルフォニウムヘキサフロアンチモンをポリマに対して 2 wt % 加えてレジスト溶液とした。

【0297】次に、HMD S 処理を施した Si ウェーハ上に、この溶液をスピンコート法により塗布し、ホットプレート上で温度 100℃、100 秒間のプリベークを行い 0.7 μm 厚のレジスト薄膜を形成した。このウェーハ上にヘプタンに 5 wt % の濃度でポリオレフィン樹脂を溶解させた溶液をスピンコートしたところ、溶液がウェーハ面上に均一に広がらず、保護膜を塗布することができなかった。

【比較例 26】構造式

【0298】

【化 211】



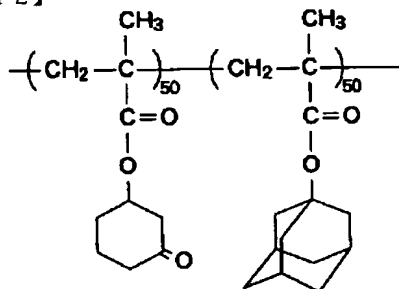
で示される、ポリメタクリル酸アダマンチルを 15 wt % のシクロヘキサノン溶液とした。次に、HMD S 処理を施した Si ウェーハ上に、この溶液をスピンコート法により塗布し、ホットプレート上で温度 100℃、100 秒間のプリベークを行い 0.7 μm 厚のレジスト薄膜を形成した。

【0299】このウェーハ上に t-ブチルシクロヘキサノンに 5 wt % の濃度でポリオレフィン樹脂を溶解させた溶液をスピンコートしたところ、ポリメタクリル酸アダマンチルの薄膜は溶解してしまった。

【比較例 27】構造式

【0300】

【化 212】



で示される、組成比 50 : 50 からなるメタクリル酸 3-オキシシクロヘキシルと、メタクリル酸アダマンチル

との共重合体を 15 wt % のシクロヘキサノン溶液とし、この溶液中に、酸発生剤としてトリフェニルスルフォニウムヘキサフロアンチモンをポリマに対して 2 wt % 加えてレジスト溶液とした。

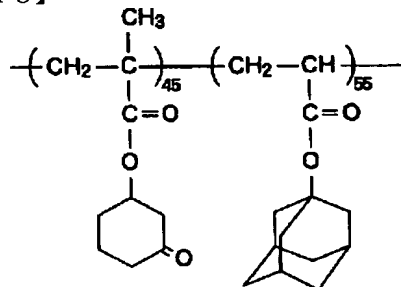
【0301】次に、HMD S 処理を施した Si ウェーハ上に、この溶液をスピンコート法により塗布し、ホットプレート上で温度 100℃、100 秒間のプリベークを行い 0.7 μm 厚のレジスト薄膜を形成した。このウェーハ上に保護膜を塗布せずに、Kr F エキシマステッパで露光した後、温度 150℃、60 秒間の PEB を行った。

【0302】続いて、2.38% の TMAH (テトラメチルアンモニウムハイドロキシド) 水溶液で現像した。その結果、レジスト表面に不溶化層が発生し、照射線量 300 mJ / cm<sup>2</sup> でもパターンを解像することができなかった。

【実施例 50】構造式

【0303】

【化 213】

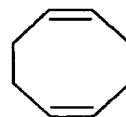


で示される、組成比 45 : 55 からなるメタクリル酸 3-オキシシクロヘキシルと、アクリル酸アダマンチルとの共重合体を 15 wt % のシクロヘキサノン溶液とし、この溶液中に、酸発生剤としてトリフェニルスルフォニウムヘキサフロアンチモンをポリマに対して 2 wt % 加えてレジスト溶液とした。

【0304】次に、HMD S 処理を施した Si ウェーハ上に、この溶液をスピンコート法により塗布し、ホットプレート上で温度 100℃、100 秒間のプリベークを行い 0.7 μm 厚のレジスト薄膜を形成した。このウェーハ上に、構造式

【0305】

【化 214】



で示される 1,5-シクロオクタジエンに 5 wt % の濃度でポリオレフィン樹脂を溶解させた溶液をスピンコートし、ホットプレート上で 100℃、100 秒間ベークして 0.2 μm 厚の保護膜を形成した。こうして得られたウェーハ上のレジスト膜を Kr F エキシマステッパで

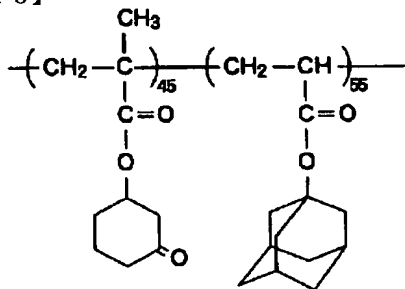
露光した後、温度150℃、60秒間のPEBを行った。その後、ウェーハ上にシクロヘキサンをスピコートし、保護膜の剥離を行った。

【0306】続いて、2.38%のTMAH水溶液とイソプロピルアルコールを重量比8:1で混合した溶液に60秒間浸漬して現像を行った。その結果、照射線量70mJ/cm<sup>2</sup>で0.275μm幅のL&Sパターンを解像した。

【比較例 28】構造式

【0307】

【化215】



で示される、組成比45:55からなるメタクリル酸3-オキシシクロヘキシルと、アクリル酸アダマンチルとの共重合体を15wt%のシクロヘキサノン溶液とし、この溶液中に、酸発生剤としてトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンをポリマに対して2wt%加えてレジスト溶液とした。

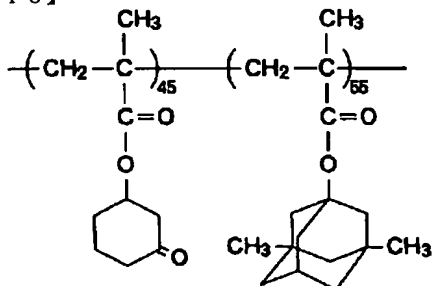
【0308】次に、HMDS処理を施したSiウェーハ上に、この溶液をスピコート法により塗布し、ホットプレート上で温度100℃、100秒間のプリバークを行い0.7μm厚のレジスト薄膜を形成した。このウェーハ上に、保護膜を塗布せずに、KrFエキシマステツパで露光した後、温度150℃、60秒間のPEBを行った。

【0309】続いて、2.38%のTMAH水溶液とイソプロピルアルコールを重量比8:1で混合した溶液に60秒間浸漬して現像を行った。その結果、照射線量100mJ/cm<sup>2</sup>まで上げて0.35μm幅のL&Sパターンしか解像できなかった。

【実施例 51】構造式

【0310】

【化216】

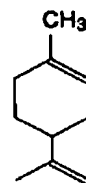


で示される、組成比45:55からなるメタクリル酸3-オキシシクロヘキシルと、メタクリル酸ジメチルアダマンチルとの共重合体を15wt%のシクロヘキサノン溶液とし、この溶液中に、酸発生剤としてトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンをポリマに対して5wt%加えてレジスト溶液とした。

【0311】次に、HMDS処理を施したSiウェーハ上に、この溶液をスピコート法により塗布し、ホットプレート上で温度100℃、100秒間のプリバークを行い0.7μm厚のレジスト薄膜を形成した。このウェーハ上に、構造式

【0312】

【化217】



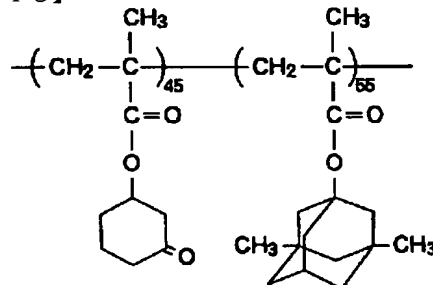
20 で示されるリモネンに5wt%の濃度でポリジエン樹脂を溶解させた溶液をスピコートし、ホットプレート上で100℃、100秒間バークして0.2μm厚の保護膜を形成した。こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステツパで露光した後、温度150℃、60秒間のPEBを行った。その後、ウェーハ上にシクロヘキサンをスピコートし、保護膜の剥離を行った。

【0313】続いて、2.38%のTMAH水溶液とイソプロピルアルコールを重量比3:1で混合した溶液に60秒間浸漬して現像を行った。その結果、照射線量18mJ/cm<sup>2</sup>で0.25μm幅のL&Sパターンを解像した。

【比較例 29】構造式

【0314】

【化218】



40

で示される、組成比45:55からなるメタクリル酸3-オキシシクロヘキシルと、メタクリル酸ジメチルアダマンチルとの共重合体を15wt%のシクロヘキサノン溶液とし、この溶液中に、酸発生剤としてトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモンをポリマに対して5wt%加えてレジスト溶液とした。

50

【0315】次に、HMDS処理を施したSiウェーハ上に、この溶液をスピコート法により塗布し、ホットプレート上で温度100℃、100秒間のプリベークを行い0.7μm厚のレジスト薄膜を形成した。このウェーハ上に、保護膜を塗布せずに、KrFエキシマステッパで露光した後、温度150℃、60秒間のPEBを行った。

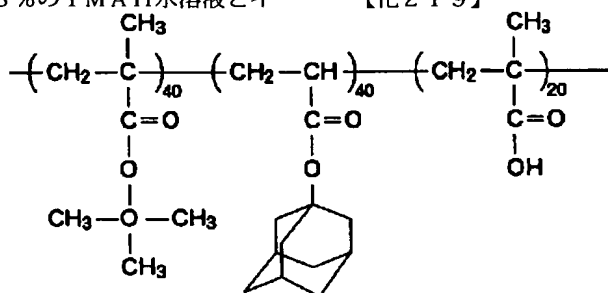
【0316】続いて、2.38%のTMAH水溶液とイ

ソプロピルアルコールを重量比3:1で混合した溶液に60秒間浸漬して現像を行った。その結果、照射線量18mJ/cm<sup>2</sup>で0.25μm幅のL&Sパターンを解像できたものの、所望のパターンよりもはるかに細かいラインパターンが形成された。

【実施例 52】構造式

【0317】

【化219】



で示される、組成比40:40:20からなるメタクリル酸t-ブチルと、アクリル酸アダマンチルと、メタクリル酸との三元共重合体を15wt%のシクロヘキサノン溶液とし、この溶液中に、酸発生剤としてトリフェニル

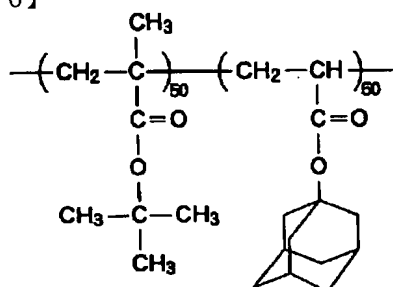
【0318】次に、HMDS処理を施したSiウェーハ上に、この溶液をスピコート法により塗布し、ホットプレート上で温度100℃、100秒間のプリベークを行い0.7μm厚のレジスト薄膜を形成した。このウェーハ上に、p-シメンに5wt%の濃度でポリオレフィン樹脂を溶解させた溶液をスピコートし、ホットプレート上で100℃、100秒間ベークして0.2μm厚

【0319】こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度150℃、60秒間のPEBを行った。その後、ウェーハ上にシクロヘキサンをスピコートし、保護膜の剥離を行った。続いて、2.38%のTMAH水溶液に60秒間浸漬して現像を行った。その結果、照射線量35mJ/cm<sup>2</sup>で0.3μm幅のL&Sパターンを解像した。

【比較例 30】構造式

【0320】

【化220】



で示される、組成比50:50からなるメタクリル酸t-ブチルと、アクリル酸アダマンチルとの共重合体を15wt%のシクロヘキサノン溶液とし、この溶液中に、酸発生剤としてトリフェニル

【0321】次に、HMDS処理を施したSiウェーハ上に、この溶液をスピコート法により塗布し、ホットプレート上で温度100℃、100秒間のプリベークを行い0.7μm厚のレジスト薄膜を形成した。このウェーハ上に、p-シメンに5wt%の濃度でポリオレフィン樹脂を溶解させた溶液をスピコートしたところ、レジスト薄膜は溶解してしまった。

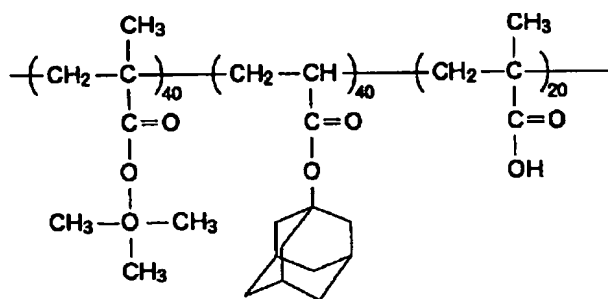
【比較例 31】構造式

【0322】

【化221】

111

112



で示される、組成比 40 : 40 : 20 からなるメタクリル酸 t-ブチルと、アクリル酸アダマンチルと、メタクリル酸との三元共重合体を 15 wt % のシクロヘキサノン溶液とし、この溶液中に、酸発生剤としてトリフェニルスルフォニウムヘキサフロロアンチモンをポリマに対して 2 wt % 加えてレジスト溶液とした。

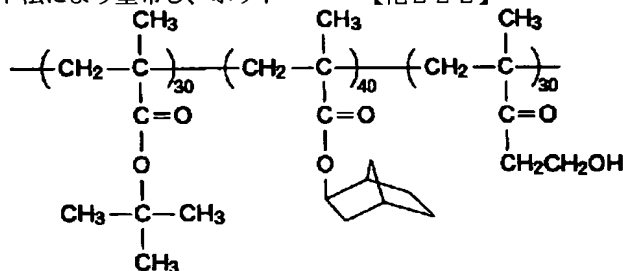
【0323】次に、HMD S 処理を施した Si ウェーハ上に、この溶液をスピコート法により塗布し、ホット

プレート上で温度 100℃、100 秒間のプリベークを行い、0.7 μm 厚のレジスト薄膜を形成した。このウェーハ上に、キシレンに 5 wt % の濃度でポリオレフィン樹脂を溶解させた溶液をスピコートしたところ、レジスト薄膜は溶解してしまった。

【実施例 53】構造式

【0324】

【化222】

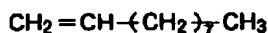


で示される、組成比 30 : 40 : 30 からなるメタクリル酸 t-ブチルと、メタクリル酸ノルボニルと、メタクリル酸ヒドロキシエチルとの三元共重合体を 15 wt % のシクロヘキサノン溶液とし、この溶液中に、酸発生剤としてトリフェニルスルフォニウムヘキサフロロアンチモンをポリマに対して 5 wt % 加えてレジスト溶液とした。

【0325】次に、HMD S 処理を施した Si ウェーハ上に、この溶液をスピコート法により塗布し、ホットプレート上で温度 100℃、100 秒間のプリベークを行い、0.7 μm 厚のレジスト薄膜を形成した。このウェーハ上に、構造式

【0326】

【化223】



で示される 1-デセンに 5 wt % の濃度でポリジエン樹脂を溶解させた溶液をスピコートし、ホットプレート上で 100℃、100 秒間ベークして、0.2 μm 厚の保護膜を形成した。こうして得られたウェーハ上のレジスト膜を KrF エキシマステッパで露光した後、温度 150℃、60 秒間の PEB を行った。その後、ウェーハ上にシクロヘキサンをスピコートし、保護膜の剥離を行った。

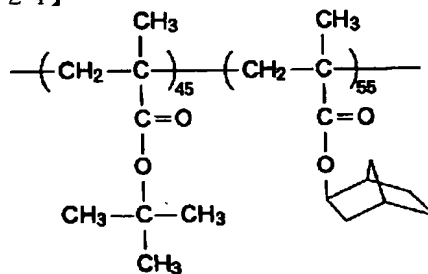
【0327】続いて、2.38% の TMAH 水溶液に 6

0 秒間浸漬して現像を行った。その結果、照射線量 40 mJ/cm<sup>2</sup> で 0.3 μm 幅の L & S パターンを解像した。

【比較例 32】構造式

【0328】

【化224】



で示される、組成比 45 : 55 からなるメタクリル酸 t-ブチルと、メタクリル酸ノルボニルとの共重合体を 15 wt % のシクロヘキサノン溶液とし、この溶液中に、酸発生剤としてトリフェニルスルフォニウムヘキサフロロアンチモンをポリマに対して 2 wt % 加えてレジスト溶液とした。

【0329】次に、HMD S 処理を施した Si ウェーハ上に、この溶液をスピコート法により塗布し、ホットプレート上で温度 100℃、100 秒間のプリベークを

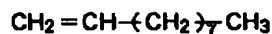
50



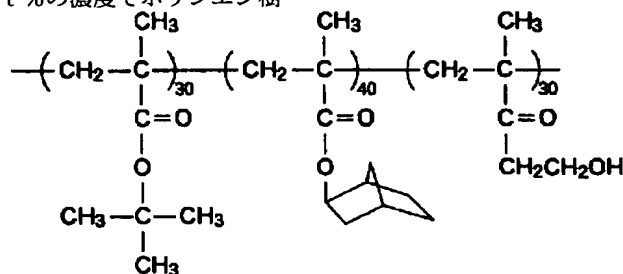
行い0.7 μm厚のレジスト薄膜を形成した。このウェーハ上に、構造式

【0330】

【化225】



で示される1-デセンに5wt%の濃度でポリジエン樹



で示される、組成比30:40:30からなるメタクリル酸t-ブチルと、メタクリル酸ノルボニルと、メタクリル酸ヒドロキシエチルとの三元共重合体を15wt%のシクロヘキサノン溶液とし、この溶液中に、酸発生剤としてトリフェニルスルフォニウムヘキサフロアンチモンをポリマに対して5wt%加えてレジスト溶液とした。

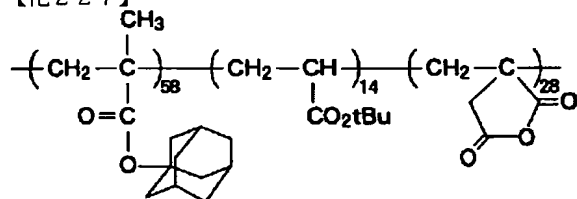
【0332】次に、HMDS処理を施したSiウェーハ上に、この溶液をスピンコート法により塗布し、ホットプレート上で温度100℃、100秒間のプリバークを行い0.7 μm厚のレジスト薄膜を形成した。このウェーハ上に、保護膜を塗布せずに、KrFエキシマステッパで露光した後、温度150℃、60秒間のPEBを行った。

【0333】続いて、2.38%のTMAH水溶液に60秒間浸漬して現像を行った。その結果、レジスト表面に不溶化層が発生し、パターンを解像することができなかった。

【実施例 54】 構造式

【0334】

【化227】



で示される組成比58:14:28からなるメタクリル酸アダマンチルと、アクリル酸t-ブチルと、無水イタコン酸との三元共重合体に、酸発生剤としてトリフェニルスルフォニウムヘキサフロアンチモンを15wt%添加してシクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりシリコンウェーハ上に0.7 μm厚に塗布し、ホットプレート上で温度100℃、100秒間のプリバークを行った。

脂を溶解させた溶液をスピンコートしたところ、レジスト薄膜は溶解してしまった。

【比較例 33】 構造式

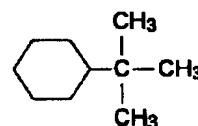
【0331】

【化226】

【0335】このウェーハ上に構造式

【0336】

【化228】



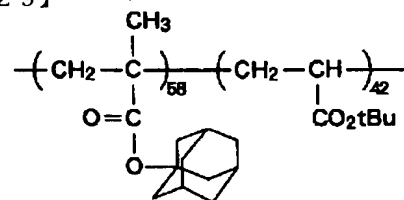
で示されるt-ブチルシクロヘキサノンに5wt%の濃度でポリオレフィン樹脂を溶解させた溶液をスピンコートし、ホットプレート上で100℃、100秒間バークして0.2 μm厚の保護膜を形成した。こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度100℃、60秒間のPEBを行った。その後、ウェーハ上にシクロヘキサノンをスピンコートし、保護膜の剥離を行った。

【0337】続いて、アルカリ水溶液であるNMD-3を用いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギーE<sub>th</sub>は13 mJ/cm<sup>2</sup>であった。また、41 mJ/cm<sup>2</sup>で0.25 μm幅のL&Sパターンを形成できる解像力が得られた。

【比較例 34】 構造式

【0338】

【化229】



で示される組成比58:42からなるメタクリル酸アダマンチルと、アクリル酸t-ブチルとの共重合体に、酸発生剤としてトリフェニルスルフォニウムヘキサフロアンチモンを15wt%添加してシクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピンコート法によりシリコンウェ

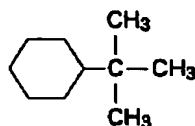
115

一ハ上に0.7 μm厚に塗布し、ホットプレート上で温度100℃、100秒間のプリベークを行った。

【0339】このウェーハ上に構造式

【0340】

【化230】

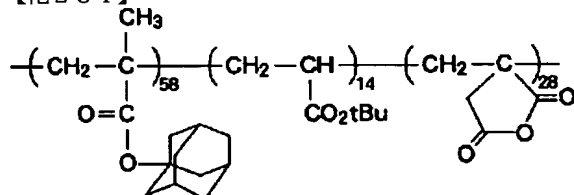


で示されるt-ブチルシクロヘキサンに5wt%の濃度でポリオレフィン樹脂を溶解させた溶液をスピコートしたところ、レジスト薄膜は白濁してしまった。

【比較例 35】構造式

【0341】

【化231】



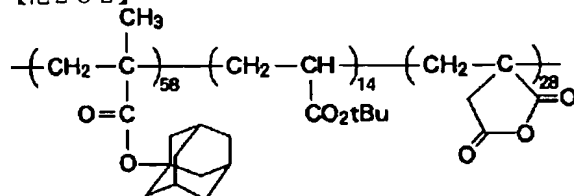
で示される組成比58:14:28からなるメタクリル酸アダマンチルと、アクリル酸t-ブチルと、無水イタコン酸との三元共重合体に、酸発生剤としてトリフェニルスルフォニウムヘキサフロアンチモンを15wt%添加してシクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピコート法によりシリコンウェーハ上に0.7 μm厚に塗布し、ホットプレート上で温度100℃、100秒間のプリベークを行った。

【0342】このウェーハ上に、キシレンに5wt%の濃度でポリオレフィン樹脂を溶解させた溶液をスピコートしたところ、レジスト薄膜は溶解してしまった。なお、塗布溶媒として、キシレンの代わりにトルエンやエチルベンゼンを用いても同様にレジスト薄膜は溶解した。

【実施例 55】構造式

【0343】

【化232】



で示される組成比58:14:28からなるメタクリル酸アダマンチルと、アクリル酸t-ブチルと、無水イタコン酸との三元共重合体に、酸発生剤としてトリフェニルスルフォニウムヘキサフロアンチモンを15wt%添加してシクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピ

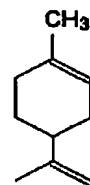
116

ンコート法によりシリコンウェーハ上に0.7 μm厚に塗布し、ホットプレート上で温度100℃、100秒間のプリベークを行った。

【0344】このウェーハ上に構造式

【0345】

【化233】

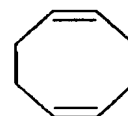


で示されるリモネンに5wt%の濃度でポリオレフィン樹脂を溶解させた溶液をスピコートし、ホットプレート上で100℃、100秒間ベークして0.2 μm厚の保護膜を形成した。こうして得られたウェーハ上のレジスト膜をKrFエキシマステッパで露光した後、温度100℃、60秒間のPEBを行った。この後、ウェーハ上にシクロヘキサンをスピコートし、保護膜の剥離を行った。

【0346】続いて、アルカリ水溶液であるNMD-3を用いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスした。このときの照射線量の閾値エネルギーE<sub>th</sub>は13 mJ/cm<sup>2</sup>であった。また、41 mJ/cm<sup>2</sup>で0.25 μm幅のL&Sパターンを形成できる解像力が得られた。なお、塗布溶媒として、リモネンの代わりに、構造式

【0347】

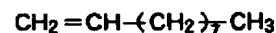
【化234】



で示される1,5-シクロオクタジエン、又は、構造式

【0348】

【化235】

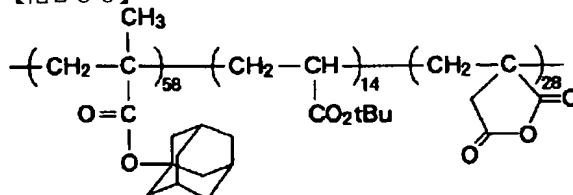


で示される1-デセンを保護膜として用いても同様の解像力が得られた。

【比較例 36】構造式

【0349】

【化236】



で示される組成比58:14:28からなるメタクリル酸アダマンチルと、アクリル酸t-ブチルと、無水イタコン酸との三元共重合体に、酸発生剤としてトリフェニル

ルスルフォニウムヘキサフロアンチモンを 15 wt % 添加してシクロヘキサノン溶液とした。この溶液をスピコート法によりシリコンウェーハ上に 0.7 μm 厚に塗布し、ホットプレート上で温度 100℃、100 秒間のプリベークを行った。

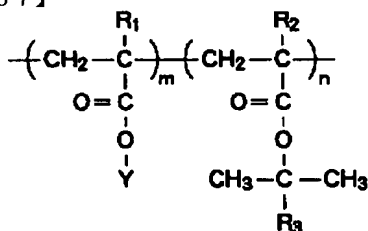
【0350】このウェーハ上に、メチルシクロヘキサノンに 5 wt % の濃度でポリオレフィン樹脂を溶解させた溶液をスピコートしたところ、溶液がウェーハ面上に均一に広がらず、保護膜を塗布することができなかった。

【0351】

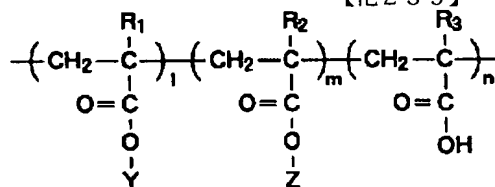
【発明の効果】以上のように本発明によれば、放射線感光材料が、一般式

【0352】

【化237】

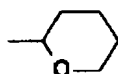


(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> はそれぞれ CH<sub>3</sub> 又は H を表し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> のうち、少なくとも 1 つは H である。又、R<sub>3</sub> はアルキル基を、Y は脂環族を表す。)

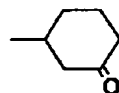


(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> はそれぞれ CH<sub>3</sub> 又は H を表し、

Y は脂環族を表し、Z は -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>R<sub>4</sub> (R<sub>4</sub> はアルキル基)、



、又は



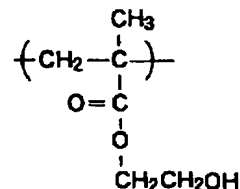
を表す。)

で示されるメタクリル酸又はアクリル酸と酸によりアルカリ可溶性基を生じる単位構造を含む共重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなることにより、その共重合体に疎水性の強いアダマンチル基を含んでいるため、親水性基としてカルボン酸が重合体に導入されていることの効果は大きく、高感度化と安定したパターンニング特性を実現することができる。

【0356】また、放射線感光材料が、一般式

【0357】

【化240】

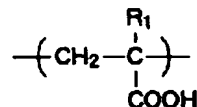


で示される共重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなることにより、α位である R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> のいずれかが大きさの小さい且つ疎水性の弱いプロトンであることから、共重合体の疎水性が小さくなると共に、その硬さが低減するため、現像液との馴染みが増し、浸透しやすくなると共に、触媒であるプロトン酸の拡散も容易になり、アルカリ可溶性であるカルボン酸が多く生成する。従って、現像が容易になり、感度が向上し、安定したパターンニング特性を得ることができる。

10 【0353】また、放射線感光材料が、一般式

【0354】

【化238】



(式中、R<sub>1</sub> は CH<sub>3</sub> 又は H を表す。)

20 で示される共重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなることにより、親水性基として有効なカルボン酸が重合体に導入されているため、高感度化が可能となり、安定したパターンニング特性を得ることができる。特に、放射線感光材料が、一般式

【0355】

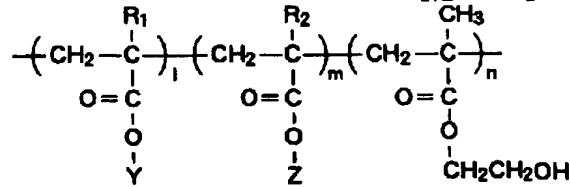
【化239】

に導入されているため、重合体の親水性が増し、現像液との馴染み易くなって浸透が容易になり、溶解性が增大する。

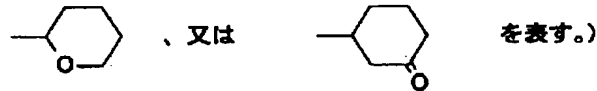
【0358】また、放射線感光材料が、一般式

【0359】

【化241】



(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  はそれぞれ  $\text{CH}_3$  又は  $\text{H}$  を表し、 $\text{Y}$  は脂環族を表し、 $\text{Z}$  は  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_3$  ( $\text{R}_3$  はアルキル基)、



で示される三共重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなることにより、その共重合体に疎水性の強い

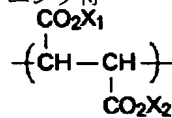
20

性を実現することができる。

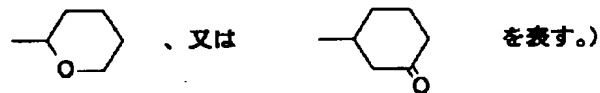
【0360】また、放射線感光材料が、一般式

【0361】

【化242】



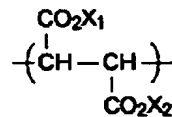
(式中、 $\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$  はそれぞれ  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_1$  ( $\text{R}_1$  はアルキル基)、



で示される単位構造と酸によりアルカリ可溶性基を生じる単位構造を含む共重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなることにより、一般式

【0362】

【化243】



(式中、 $\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$  はそれぞれ  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_1$  ( $\text{R}_1$  はアルキル基)、



で示される単位構造が導入されているため、単位構造当たりの感光基の数が増加して、感度の向上と安定したパ

50

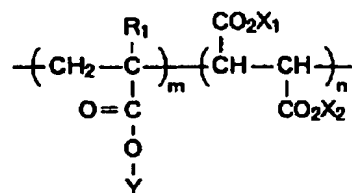
ターニング特性を実現することができる。また、放射線感光材料が、一般式

121

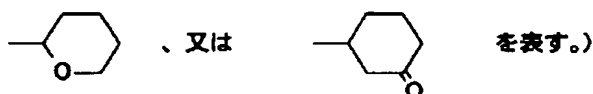
122

【0363】

【化244】



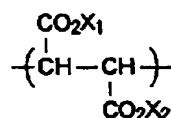
(式中、 $\text{R}_1$  は  $\text{CH}_3$  又は  $\text{H}$  を表し、 $\text{Y}$  は脂環族を表し、  
 $\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$  はそれぞれ  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_2$  ( $\text{R}_2$  はアルキル基)、



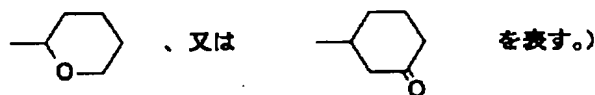
で示される共重合体と放射線照射により酸を生じる物質  
 とからなることにより、一般式

【0364】

【化245】



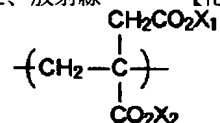
(式中、 $\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$  はそれぞれ  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_1$  ( $\text{R}_1$  はアルキル基)、



で示される単位構造が導入されているため、単位構造当 30 感光材料が、一般式  
 たちの感光基の数が増加して、感度の向上と安定したパ  
 ターニング特性を実現することができる。また、放射線

【0365】

【化246】



(式中、 $\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$  はそれぞれ  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_1$  ( $\text{R}_1$  はアルキル基)、



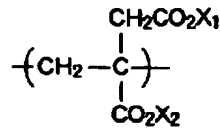
で示される単位構造と酸によりアルカリ可溶性基を生じ  
 る単位構造を含む重合体と放射線照射により酸を生じる  
 物質とからなることにより、一般式

【0366】

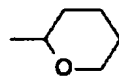
【化247】

123

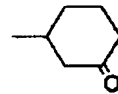
124



(式中、 $\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$  はそれぞれ  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_1$  ( $\text{R}_1$  はアルキル基)、



、又は



を表す。)

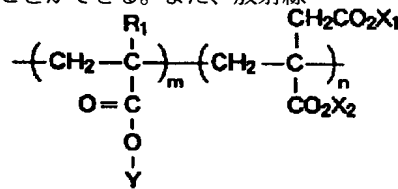
10

で示される単位構造が導入されているため、単位構造当  
たりの感光基の数が増加して、感度の向上と安定したパ  
ターニング特性を実現することができる。また、放射線

感光材料が、一般式

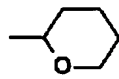
【0367】

【化248】

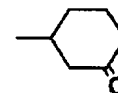


(式中、 $\text{R}_1$  は  $\text{CH}_3$  又は  $\text{H}$  を表し、 $\text{Y}$  は脂環族を表し、

$\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$  はそれぞれ  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_2$  ( $\text{R}_2$  はアルキル基)、

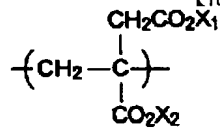


、又は

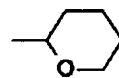


を表す。)

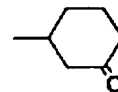
で示される共重合体と放射線照射により酸を生じる物質 30 【0368】  
とからなることにより、一般式 【化249】



(式中、 $\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$  はそれぞれ  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{R}_1$  ( $\text{R}_1$  はアルキル基)、



、又は



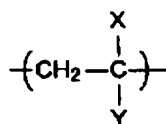
を表す。)

で示される単位構造が導入されているため、単位構造当  
たりの感光基の数が増加して、感度の向上と安定したパ  
ターニング特性を実現することができる。また、放射線

感光材料が、一般式

【0369】

【化250】



(式中、X、Yのうち、少なくとも1つはニトリル基である)

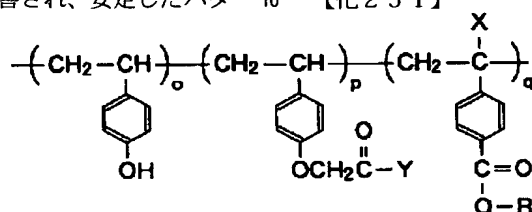
で示される単位構造及び酸によりアルカリ可溶性基を生  
じる単位構造を含む重合体と放射線照射により酸を生じ  
る物質とからなることにより、極性の強いニトリル基が  
導入されているため、密着性が改善され、安定したパタ

ーニング特性を得ることができる。



【0370】また、一般式


【0371】



【化251】





(式中、XはH又はCH<sub>3</sub>を表し；

Rは 、、又は  $\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ | \\ \text{---C---R}_3 \\ | \\ \text{R}_2 \end{array}$  を表し；

R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> はH、R<sub>3</sub> は 、

R<sub>1</sub> はCH<sub>3</sub>、R<sub>2</sub> はH、R<sub>3</sub> は 、若しくは 、

R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> はCH<sub>3</sub>、R<sub>3</sub> は 、若しくは 、

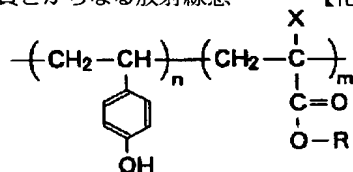
又は、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 及び R<sub>3</sub> はCH<sub>3</sub>を表す)

で示される親水性基と疎水性の強い基（例えば、アダマ  
ンチル、ノルボルニル、シクロヘキシル）を含む重合体  
と放射線照射により酸を生じる物質とからなる放射線感

光材料、及び一般式


【0372】



【化252】





(式中、XはH又はCH<sub>3</sub>を表し；

Rは 、、又は  $\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ | \\ \text{---C---R}_3 \\ | \\ \text{R}_2 \end{array}$  を表し；

R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> はH、R<sub>3</sub> は 、

R<sub>1</sub> はCH<sub>3</sub>、R<sub>2</sub> はH、R<sub>3</sub> は 、若しくは 、

R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> はCH<sub>3</sub>、R<sub>3</sub> は 、若しくは 、

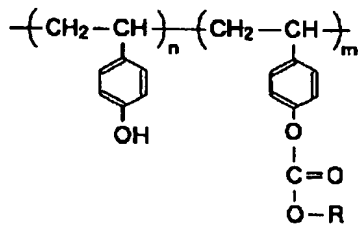
又は、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 及び R<sub>3</sub> はCH<sub>3</sub>を表す)


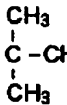
又は

【0373】

【化253】

127

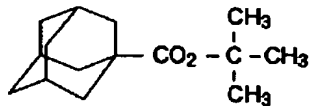


(式中、R は 、又は  を表す)

で示される親水性基を含む共重合体に、一般式

【0374】

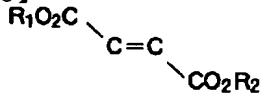
【化254】

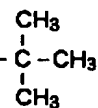




又は

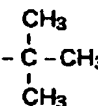
【0375】

【化255】



(式中、R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> は 、

又は、R<sub>1</sub> は  若しくは 、

R<sub>2</sub> は  を表す)

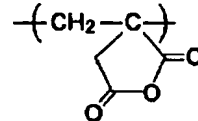
128

で示される疎水性の強い化合物を添加してなる放射線感光材料は、疎水性の強い基が露光からベークまでの環境中の汚染物（アミン等）による失活を抑止し、また、感光基が少量アルカリ可溶性の親水性基に変わっただけで高感度が達成できるので、特に疎水性の強い基を含むレジストの安定なパターンニングを行うことができる。

【0376】 また、一般式

【0377】

【化256】



10

で示される無水イタコン酸及び酸によりアルカリ可溶性基を生じる単位構造を含む重合体を単位構造として有する共重合体と放射線照射により酸を生じる物質とからなる放射線感光材料を用いることにより、密着性に優れたレジストを形成することができる。即ち、無水イタコン酸の強い極性のため、基板との密着性は著しく改善される。

20

【0378】このようなアルカリ可溶性基の導入は、特に脂環族をベースにしたレジストにおいては、パターンの抜け性をよくする効果が著しく、パターンニング特性を良好なものとしてすることができる。なお、無水イタコン酸を含む共重合体の具体的な構造としては、一般式

【0379】

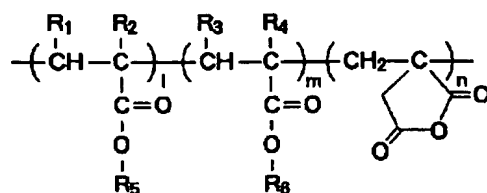
【化257】

30

40

50





(式中、l は 0~60mol%、m は 10~95mol%、

n は 5~50mol% ;

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 及び R<sub>4</sub> は、H、ハロゲン、

C<sub>1-4</sub> のアルキル基、C<sub>1-4</sub> の置換化アルキル基、

ニトリル基、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COOR<sub>5</sub> (n=0-1)、

又は -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COOR<sub>6</sub> (n=0-1) を表し ;

R<sub>5</sub> は、C<sub>1-5</sub> のアルキル基、C<sub>1-5</sub> の置換アルキル基、

脂環族、置換脂環族、芳香族、又は置換芳香族を表し ;

R<sub>6</sub> は t-ブチル基、t-アミル基、ジメチルベンジル基、

テトラヒドロピラニル基、又は 3-オキソシクロヘキシル基

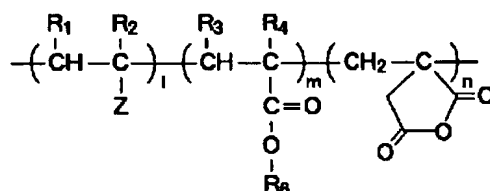
を表す)

20

一般式

【0380】

【化258】



(式中、l は 1~95mol%、m は 10~95mol%、

n は 5~50mol% ;

Z はベンゼン環、置換ベンゼン環、ニトリル基、

-OR<sub>7</sub>、-COR<sub>7</sub>、又は -OCOR<sub>7</sub> を表し ;

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 及び R<sub>4</sub> は、H、ハロゲン、C<sub>1-4</sub> のアルキル基、

C<sub>1-4</sub> の置換化アルキル基、ニトリル基、

-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COOR<sub>5</sub> (n=0-1)、

又は -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COOR<sub>6</sub> (n=0-1) を表し ;

R<sub>6</sub> は t-ブチル基、t-アミル基、ジメチルベンジル基、

テトラヒドロピラニル基、又は 3-オキソシクロヘキシル基を表し、

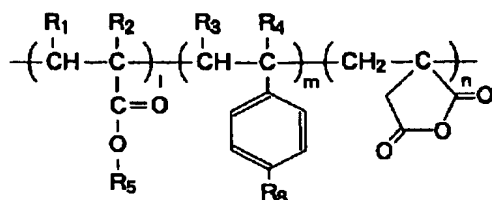
R<sub>7</sub> は C<sub>1-5</sub> のアルキル基、置換アルキル基、脂環族、置換脂環族、

芳香族、又は置換芳香族を表す)

一般式

【0381】

【化259】

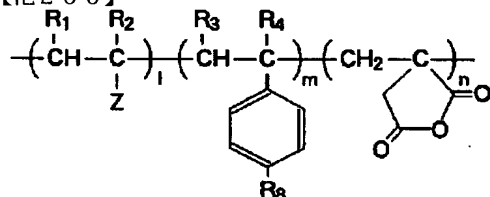


(式中、l は 0~95mol%、m は 1~95mol%、  
n は 5~50mol% ;  
R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 及び R<sub>4</sub> は、H、ハロゲン、  
C<sub>1-4</sub> のアルキル基、C<sub>1-4</sub> の置換アルキル基、  
ニトリル基、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COOR<sub>5</sub> (n=0-1)、  
又は -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COOR<sub>6</sub> (n=0-1) を表し ;  
R<sub>5</sub> は C<sub>1-5</sub> のアルキル基、C<sub>1-5</sub> の置換アルキル基、  
脂環族、置換脂環族、芳香族、又は置換芳香族を表し ;  
R<sub>6</sub> は -OtBu、-OCOtBu、  
又は -COOt-Amyl を表す。)

一般式

【0382】

【化260】



(式中、l は 0~95mol%、m は 1~95mol%、  
n は 5~50mol% ;  
Z はベンゼン環、置換ベンゼン環、ニトリル基、  
-OR<sub>7</sub>、-COR<sub>7</sub>、又は -OCOR<sub>7</sub> を表し ;  
R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 及び R<sub>4</sub> は、H、ハロゲン、  
C<sub>1-4</sub> のアルキル基、C<sub>1-4</sub> の置換アルキル基、  
ニトリル基、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COOR<sub>5</sub> (n=0-1)、  
又は -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COOR<sub>6</sub> (n=0-1) を表し ;  
R<sub>6</sub> は -OtBu、-OCOtBu、  
又は -COOt-Amyl を表す。)

等がある。また、上記の放射線感光材料を用いてレジストを形成し、このレジストの被処理基板上への塗布、プリベーク、露光、ポストベーク、現像等を行うことにより、微細パターンを安定して形成することができる。

【0383】また、現像液に有機アルカリ水溶液とイソプロピルアルコールの混合液を用いることにより、溶解性が著しく増大し、表層部と内部との溶解度差が小さく

20 なるため、安定したパターンニングが可能となる。このようにして、エキシマレーザを露光源とするリソグラフィにおいて、優れた透明性及びエッチング耐性のみならず、高感度で、剥がれの少ない放射線感光材料、及びその放射線感光材料を用いたパターン形成方法を提供することができ、高精度のパターンの安定した形成に大いに寄与することができる。

【0384】また、脂環族を含むアクリル酸エステル構造又はメタクリル酸エステル構造をもつ材料と、エステル部に極性の高いユニットをもつアクリル酸エステル構造又はエステル部に極性の高いユニットをもつメタクリル酸エステル構造をもつ材料とを含む重合体は、ベースポリマの極性を高くなるので脂環族による非常に強い疎水性を和らげることができる。その結果、炭化水素系の保護膜との間に極性の差が生じるので、レジスト膜を溶解させることなく保護膜を塗布することができる。従って、これにより所望のサイズのパターンを形成することができる。

【0385】また、無水イタコン酸を含むレジストでは、無水イタコン酸の強い極性のため、疎水性の強い炭化水素基を含むにも係わらず、保護膜として従来不可能であった炭化水素系ポリマをレジスト上に塗布することが可能である。こうした保護膜をレジスト上に形成することにより、化学増幅型レジスト特有の問題である P E D (Post Exposure Delay) を防止することができる。

【0386】また、保護膜の塗布溶媒としては、分子量の大きな炭化水素系の溶媒を用いることで、より確実に保護膜を塗布することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

G 0 3 F 7/32

H 0 1 L 21/027

識別記号

庁内整理番号

F 1

技術表示箇所

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**